

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-010872

(43)Date of publication of application : 19.01.1987

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 60-148168

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 08.07.1985

(72)Inventor : TSUKUI TSUTOMU
YASUKAWA SABURO
SHIMIZU TOSHIO
DOI RYOTA
IWAASA SHUZO

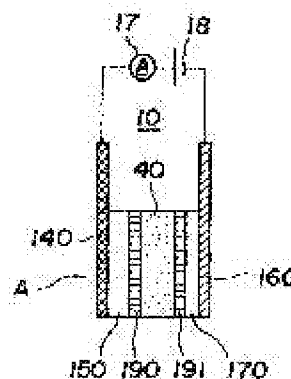
(54) FUEL CONCENTRATION SENSOR FOR LIQUID FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fuel concentration sensor usable for any type of liquid fuel cells by placing an electrolyte layer between an anode and a cathode each having a catalyst layer, and fuel permeation retarding layer.

CONSTITUTION: A sensor is constituted in such a way that an anode 140 made of porous plate-shaped conductor, a fuel permeation retarding layer 150 made of conductive porous film, and a catalyst layer 190 which accelerates electrochemical reaction are placed on one side of an electrolyte layer 40, and a catalyst layer 191, a catalyst holding layer 170, and a cathode 160 are placed on the other side of the electrolyte layer 40.

When the sensor is put into a mixture of fuel and electrolyte, fuel, or a mixture of fuel and water, the solution permeates in an arrow direction and electrochemical reaction arises through the electrolyte layer 40, and a d.c. power source 18 lets current flow between electrodes, and the current is detected with a sensor 17. Since the current is proportional to fuel concentration by the function of the layer 150, the fuel concentration can be detected.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-10872

⑬ Int.Cl.⁴

H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

F-7623-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 液体燃料電池用燃料濃度センサ

⑯ 特 願 昭60-148168

⑰ 出 願 昭60(1985)7月8日

⑱ 発 明 者 津 久 井 勤 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 安 川 三 郎 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 清 水 利 男 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 発 明 者 土 井 良 太 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉓ 代 理 人 弁理士 武 顕次郎 外1名

最終頁に続く

明 細 書

発明の名称 液体燃料電池用燃料濃度センサ

特許請求の範囲

1. アノード電極とカソード電極とを備え、燃料電池に供給すべき液体燃料中で電気化学反応により上記アノード電極とカソード電極との間に流れる電流により燃料濃度を検出する方式の液体燃料電池用燃料濃度センサにおいて、電解質層を挟んで一方に触媒層と燃料透過抑制層と燃料透過性導電体層を、そして他方に触媒層と導電体層とをそれぞれ順次形成し、上記燃料透過性導電体層を上記アノード電極と、そして上記導電体層を上記カソード電極としてそれぞれ構成したことを特徴とする液体燃料電池用燃料濃度センサ。

2. 特許請求の範囲第1項において、上記燃料透過性導電体層が上記燃料透過抑制層を兼用するように構成したことを特徴とする液体燃料電池用燃料濃度センサ。

3. 特許請求の範囲第1項において、上記電解質層が高分子電解質で構成されていることを特徴と

する液体燃料電池用燃料濃度センサ。

発明の詳細な説明

(発明の利用分野)

本発明は、メタノールなどの液体の燃料を用いる燃料電池に使用する燃料濃度センサに係り、特に燃料を電池の電解質とは独立に供給する方式の燃料電池に好適な燃料濃度センサに関する。

(発明の背景)

液体を燃料とする燃料電池には、電解質の性質に応じて酸性型とアルカリ型とがあり、燃料にもメタノール、ホルマリン、ヒドラジンなどの種類がある。

このような液体燃料電池について第2図によつて説明する。

この第2図において、1は燃料電池の単位セルを表わし、2は燃料極、3は酸化剤極(酸化剤として酸素を使う場合は酸素極、空気を使う場合は空気極とも呼ばれる)、4は電解質室、5は燃料室、6は酸化剤室である。なお、Aは燃料(燃料と水の混合液の場合もある)または燃料と電解液

の混合液を、Bは酸化剤を、そしてCとDは生成物をそれぞれ表わす。

燃料、または燃料と電解液の混合液Aが燃料室5に供給されると、それが燃料極2に浸透して電気化学反応により電子が生成され、この結果、外部回路を接続すれば直流電流が得られるとともに生成物Cが発生する。このときの生成物Cは、供給した燃料がメタノールやホルマリンであれば炭酸ガスや炭酸塩となり、ヒドラジンのときには窒素となる。なお、電池の形式が燃料循環タイプ

(後述)の場合には、この生成物Cの中には余剰の燃料や電解液も含まれるから、排ガスなどはこの循環系の途中で別途抜出するようにしなければならない。

一方、酸化剤室6の中に酸化剤Bが供給されると、これが酸化剤極3の中に浸透拡散して電気化学反応により電子の消費が起こり、このとき、電解室が酸性型の場合には生成物Dが発生する。そして、この生成物Dは水であり、その中には余剰の空気が多量に含まれている。

-3-

合には、電流密度64[mA/cm]のもとで、 C_{H1} として0.5[mol/l]、 C_{H2} として2[mol/l]が報告されている(第24回、電池討論会予稿集No.2B02, P. 257)。また、別の報告として、 C_{H2} として約5[w t %](約1.6 mol/l)が示されている(特開昭56-118273号)。

一方、ヒドラジンを燃料とする場合では、特公昭48-31300公報によると、1.5[%](0.5 mol/l)付近で安定な運転が得られるが、これを越えると電圧が低下し、かつ温度上昇があると報告されている。

従つて、以上の観点から、液体燃料電池を安定に運転するために必要な濃度範囲としては、 C_{H1} として約0.3[mol/l]、 C_{H2} として約2 mol/lが与えられるような制御を行なえばよいことが判る。

そこで、このような制御を行なうようにした燃料電池について第4図により説明する。

この第4図は燃料を電解液と混合(このような混合液を、以下、アノライトという)して循環供

ところで、このような液体燃料を用いる燃料電池では、第3図に示すように、燃料室5内での、或いはここに供給される燃料A内での燃料濃度 C_H に対して、電流を一定に保つたときの端子電圧(セル電圧)Eは上方に凸の特性となり、燃料の濃度 C_H が所定値 C_{H1} 以下では燃料不足をきたしてセル電圧Eが低下し、他方、濃度 C_H が所定値 C_{H2} 以上では燃料極2で反応しきれなかつた余剰の燃料が電解質室4を経て酸化剤極3に達し、ここで直接、酸化剤極3に浸透して燃焼を起こす。そして、この結果、酸化剤極3の電位を低下させ、セル電圧Eの低下や発熱を伴うようになり、消費した燃料量に比して電気エネルギーに変換された燃料量が少なくなり、変換効率が大幅に低下してしまう。

そこで、このような液体燃料電池では、その燃料濃度 C_H を、 $C_{H1} < C_H < C_{H2}$ に保つて運転する必要がある。

そして、この濃度の所定値 C_{H1} 、 C_{H2} としては、例えばメタノールを燃料とした酸性型の電池の場合

-4-

給する方式のもので、燃料室5に対してはアノライトタンク7とポンプ8を設け、アノライトAをタンク7から燃料室5へと循環させるようになっている。なお、生成物Cはこのアノライト循環系の一部を開放し、排ガスとして放出するようになっている。

他方、酸化剤室6にはブロー9によつて酸化剤(空気)Bが供給され、生成物D(余剰の空気を含む)はそのまま放出される。

そして、アノライトタンク7内の燃料の濃度を所定の範囲に保つためには、このタンク7内に濃度センサ10を設け、このセンサの出力によりバルブ11の開閉制御を行ない、アノライトタンク7内の燃料の濃度 C_H が少くとも所定値 C_{H1} にまで低下したらバルブ11を開いて燃料タンク12からアノライトタンク7内に燃料を補給し、少くとも所定値 C_{H2} に達したらバルブ11を閉じるという操作が繰り返されるようにしてある。

従つて、このような液体燃料電池においては、燃料濃度センサ10が不可欠で、これに高性能が

要求されている。

ところで、このような濃度センサ10としては、従来から例えば第5図に示すものが知られている。

この第5図のセンサは、インターソサイアティ エナジイ コンバージョン エンジニアリング コンファレンス 1966 ジョージ シプリオ ス エツソ リサーチ (Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1966 George Ciprios Esso Research)によって、酸性電解質型のメタノール燃料電池に適用するものとして開示されているもので、白金電極からなるアノード14に燃料透過抑制膜15をプレスして密着させ、これは対向電極16との間に電源18によつて0.85Vの直流電圧を印加すると、アノライトAの中のメタノール濃度に比例した電流を検出器17によつて得ることができ、従つて、燃料濃度が検出できるというものである。

しかしながら、この第5図のセンサでは、検出器17に流れる電流が少くて検出感度が悪く、従つて必要な精度がだし難い。また、後述するケー、

-7-

る信頼性に欠けるという短所があり、小形の燃料電池を別途設けてセンサとする場合には、単にそれをアノライトタンク内に挿入するだけではすまず、別途、空気供給システムが必要になるなど、小形化、構成の単純化に難があり、かつ、この結果、信頼性に欠けるという短所がある。

また、上記のサイクリックボルタンメトリー法によるセンサは、燃料がヒドラジンの場合はともかくとして、メタノールやホルマリンを燃料とする場合には検出出力が複雑に変化し、判定が難しくなるという欠点がある。

また、半導体によるガス濃度センサの利用も考えられるが、このセンサでは動作開始後、その出力が一定値に落ち着くまでに時間が掛り、応答性が悪いなどの問題点がある。

なお、燃料電池の燃料消費が負荷電力量に比例するところから、濃度センサを用いずに、負荷電流の積分値が一定値に達するごとに所定値の燃料を補給するという方法も知られているが、この方法では、負荷の変動により誤差を生じ易く、特に、

-9-

ジェー、カスロの文献に示されているように、アノード14に対する膜15の密着が不十分で、この間に液だまりができ、メタノール濃度変化に対する応答性が悪いなどの問題点がある。

そこで、このような問題点に対処するため、参照電極を用いたサイクリックボルタンメトリー法による濃度センサや、小形の燃料電池による濃度センサなどが提案されている。なお、前者については、ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサイアティ 1971, 第118巻, 第9号, 1523頁、ケー ジェー カスロ (Journal of Electrochemical Society 1971, Vol.118, No.9, P 1523, K.J. Cathro)により、そして後者については特公昭56-118273号公報によりそれぞれ開示されている。

しかしながら、サイクリックボルタンメトリー法によるセンサの場合には、検出用の電極に加えて参照電極を必要とする上、測定系にファンクションジェネレータなどの装置が必要でシステムが複雑になり、このようなセンサに最も必要とされ

-8-

運転の停止が繰り返えされた場合には大きなずれを生じ、実用的ではない。

さらに、液体燃料を用いる燃料電池においても、以上に説明したアノライトを用いず、燃料だけ、或いは燃料と水の混合液を供給する方式の燃料電池では、濃度を測定すべき燃料中に電解質が存在しないため、第5図のセンサでは濃度が検出できないという問題点もある。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、上記した従来技術の問題点に対処し、簡単な構成で高感度を得られ、充分な信頼性のもとで燃料濃度の検出が行なえ、アノライトを用いず燃料単独或いはそれと水との混合液を使用する方式の燃料電池も含めて、どのような方式の液体燃料電池にも適用可能で、安定に高効率を保つた運転を得るのに有効な燃料濃度センサを提供するにある。

〔発明の概要〕

この目的を達成するため、本発明は、それぞれが触媒層を有するアノード電極とカソード電極で

-10-

電解質層を挟み、これによりセンサ素子をユニット化した点を特徴とする。

〔発明の実施例〕

以下、本発明による液体燃料電池用燃料濃度センサについて、図示の実施例により詳細に説明する。

第1図は本発明の一実施例で、図において、40は電解質層、140はアノード電極、150は燃料透過抑制層、160はカソード電極、170は触媒保持層、190、191は触媒層であり、その他は第5図の従来例と同じである。

電解質層40は燃料電池1（第4図）の電解質4と同じ性質のイオン交換膜などで構成され、濃度検出動作に必要な電気化学反応のための電解質として働くように構成されている。

アノード電極140は金属の網状体や焼結体などで作られた多孔質板状の導電体で、アノードに必要な集電体として機能し、かつ、その多孔質構成により、その一方の面から多方の面にむかつてかなり自由に、燃料などの液体の通過を許すよう

になっている。

燃料透過抑制層150はアノード電極140と同様な導電性の多孔質膜で、アノード電極140側から侵入した燃料が触媒層190に浸透してゆくときの透過量が所定の許容範囲に保たれるようにする。なお、この所定の許容範囲としては一般に次の値が採用される。

$$1 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-5} \text{ (mol/cm}^2 \text{, min, mol/l)}$$

触媒保持層170はカソード電極160に対する触媒層191の保持を強固に保つためのもので、カソード電極160に対して触媒層191を直接、強固に形成できるなら、設けなくてもよい。

触媒層190、191は白金黒、或いはルテニウムを含む白金黒などで構成され、電気化学反応を促進させて検出感度を上げる働きをする。

次に、この実施例の動作について説明する。

この実施例による燃料濃度センサ10を燃料電池に供給すべきアノライト、或いは燃料、もしくは燃料と水の混合液中に浸すと、第1図の矢印のようにアノライトA、或いは燃料などがアノード

-11-

電極140から侵入し、燃料透過抑制層150を浸透して触媒層190に達する。

この結果、電解質層40を電解質とする電気化学反応が起こり、直流電極18による電流がアノード電極140とカソード電極160の間に流れ、これらが検出器17によつて検出されるようになる。

そして、このときの電流の大きさは、燃料透過抑制層150の働きにより、燃料の濃度に比例したものとなるから、これにより濃度検出を行なうことができる。

従つて、この実施例によれば、電解質を含むアノライトの場合だけに限らず、電解質を含まない燃料だけ、或いは燃料と水の混合液を供給する方式の場合でも燃料濃度の検出が行なえ、しかも、触媒層を有するため高感度が得られることになる。

次に、第6図は本発明の他の一実施例で、図において、41は有機電解質層であり、その他は第1図の実施例と同じである。

有機電解質層41は例えばポリスチレンスルフ

オン酸などの有機酸からなる高分子電解質で、それをあまり架橋度の高くない、高粘度の液状、或いは粉末状物を増粘材と混練したペースト状のものとしてイオン交換膜の上に設けたものである。なお、このとき、イオン交換膜に、それと同じ基をもつ高分子のグラフト重合を設けてもよい。これによれば触媒層190、191との界面での電気抵抗が小さくなり、検出感度をさらに上げることができる。

本発明のさらに別の一実施例を第7図に示す。

この第7図において、141、161はそれぞれ多孔質導電体からなるアノード電極とカソード電極で、その他は第6図の実施例と同じであるが、燃料透過抑制層150や触媒保持層170は除かれている。

既に説明したように、アノード電極は燃料の透過を許すために多孔質にする必要がある。

そこで、この第7図の実施例では、アノード電極141の多孔質を利用し、その材質や厚さなどを適当に選び、これにより第6図の実施例にお

-14-

る燃料透過抑制層150の機能をアノード電極141にもたせるようにし、この結果、燃料透過抑制層150を独立して設ける必要をなくしたのである。

また、この実施例では、カソード電極161も多孔質導電体としており、これにより生成ガスのリークを容易にしておき、かつ、この結果、触媒層191の付着性も良くなり、従つて、触媒保持層170も不要になつてゐる。なお、このカソード電極の多孔質化は第1図及び第6図の実施例にも適用可能なことはいふまでもない。

この第7図の実施例によれば、さらに構成の単純化が得られ、信頼性を向上できる。

ここで、上記した濃度センサを用いた液体燃料電池における燃料供給システムの一例について第8図によつて説明する。

アノライト（燃料と水の混合液の場合もある）タンク7の中には濃度センサ10と液面レベルセンサ30とが設けられている。ここで、濃度センサ10としては例えば第1図で説明した本発明の一実施例によるものが使用されるが、他方、液面

レベルセンサ30としては周知のセンサの中からいずれかを選んで使用すればよい。

31はバルブで、その開閉は液面レベルセンサ30の出力によつて制御され、水タンク32からアノライトタンク7の中に水を補給する働きをする。

燃料電池1が運転されるとアノライトタンク7内のアノライトの燃料濃度が順次低下してゆく。そこで、センサ10がこの濃度低下を検知し、バルブ11を用いて燃料タンク12からアノライトタンク7中に燃料を補給する。このときの補給量は、例えば100〔W〕級のメタノール電池で約20〔cc/回〕である。

一方、電池1の運転に伴い、アノライト中の水分も生成物Cとして失われてゆくから、アノライトタンク7中の液面レベルも除々に低下してゆく。そこで、センサ30によりバルブ31を制御し、液面低下に応じて水タンク32から水を補給する。

このように、燃料と水の補給を独立に制御することにより、アノライト中の燃料濃度とアノライ

-15-

トの全量とを精度良く制御できる。

燃料電池を高い効率のもとで長時間安定に、しかもそれを繰り返して運転できるようにするためには、燃料濃度を狭い変化範囲で精度良く、電池温度の大きな変化のもとで制御する必要がある。即ち、電池の効率は燃料の濃度が所定範囲内で、かつ低濃度の部分で最も高くなるから、第3図の濃度 C_{w1} から僅かに高い濃度付近に燃料の濃度を十分に精度良く制御してやる必要がある。

そして、このことが、上記本発明の実施例による濃度センサによれば容易に達成できることは、以下の説明から明らかである。

第9図は酸性電解質型のメタノール燃料電池に本発明による濃度センサを用いて制御した場合の動作特性の一例を示したもので、メタノール濃度を 0.9 ± 0.1 〔mol/l〕の範囲で、電池の温度が大きく変化している始動直後も含めて安定に制御することができた。

なお、以上の実施例では特に説明しなかつたが、本発明の実施例は、湿度検出すべき燃料がメタノ

ールの場合に限らず、ホルマリンやギ酸、ヒドラジン等のいずれであつても、かつ電解質として酸性型、アルカリ型を問わず適用可能なことはいふまでもない。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、電解質も含めてユニット化しているので、従来技術の問題点を除き、アノライト供給方式、燃料単独又は水との混合液供給方式いずれの燃料電池にも適用でき、しかも高感度で信頼性に富んだ燃料濃度センサを容易に提供することができる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明による液体燃料電池用燃料濃度センサの一実施例を示す説明図、第2図は液体燃料電池の一例を示す説明図、第3図は燃料濃度と電池電圧の関係を示す特性図、第4図は液体燃料電池の全体構成の一例を示す説明図、第5図は燃料濃度センサの従来例を示す説明図、第6図及び第7図はそれぞれ本発明の他の一実施例を示す説明図、第8図は燃料電池の全体構成をさらに具体

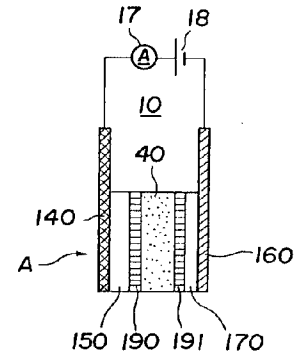
-18-

的に示した説明図、第9図は本発明の一実施例による燃料濃度センサを用いて得られた燃料電池の特性図である。

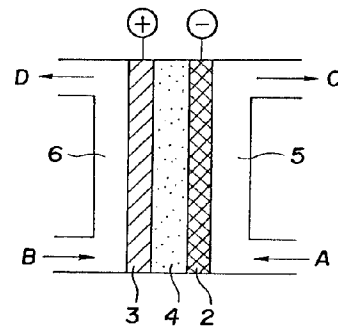
10……燃料濃度センサ、16……カソード、17……検出器、18……直流電源、19……触媒層、140……アノード、200……シール層。

代理人 弁理士 武 顯次郎（ほか1名）

第1図

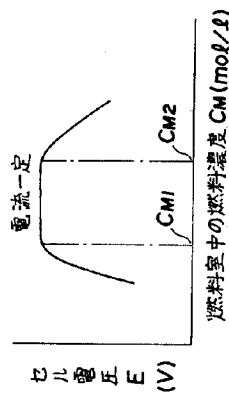


第2図

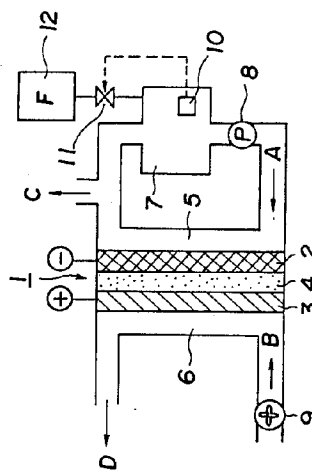


-19-

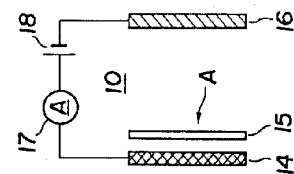
第3図



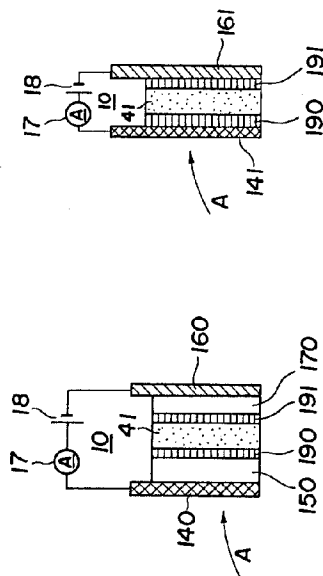
第4図



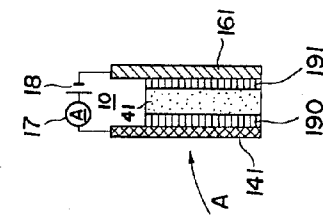
第5図



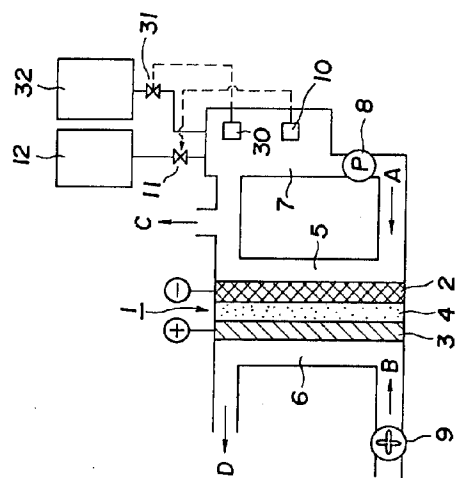
第 6 図



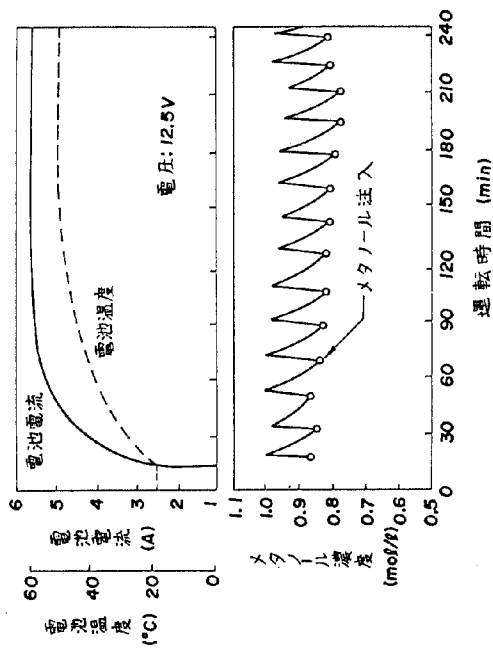
第 7 図



第 8 図



第 9 図



第1頁の続き

②発 明 者 岩 浅 修 蔵 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-086662

(43)Date of publication of application : 21.04.1987

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/08

(21)Application number : 60-224763

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 11.10.1985

(72)Inventor : TAKEUCHI SEIJI

KAMO YUICHI

KUMAGAI TERUO

TAMURA KOKI

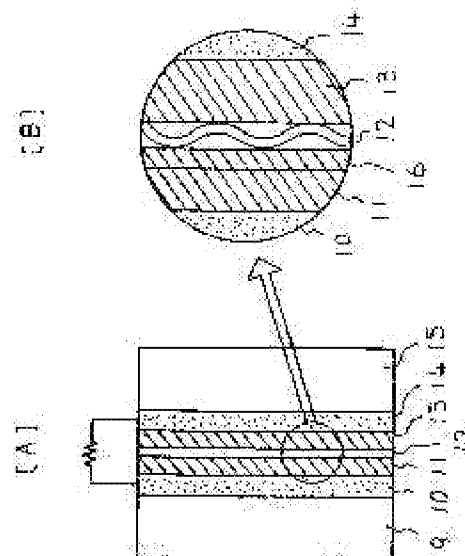
HORIBA TATSUO

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the electrolyte absorption quantity of an air pole, and check a potential drop with a variation in electrolyte volume in an air pole catalytic layer in continuous discharge of a cell as well as to aim at the promotion of long service life in the cell, by adding a hydrophilic agent to the air pole catalytic layer.

CONSTITUTION: A methanol fuel cell is provided with air poles (an air pole substrate 10 and an air pole catalytic layer 11), and methanol poles (a methanol pole substrate 14 and a methanol pole catalytic layer 13) via an ion-exchange film 12, and the atmosphere is led into an air chamber 9, while H₂SO₄-CH₃H-water are fed to a methanol pole chamber 15. A mixture of an electrode catalyst bearing Pt on a furnace black having carbon powder and polytetrafluoroethylene or a water-repellent agent is applied onto a conductive porous substrate and burned, thereby forming the catalytic layer 11 to which SiC is added as a hydrophilic member.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-86662

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)4月21日

H 01 M 4/86
8/02
8/08M-7623-5H
E-7623-5H
7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池

⑰ 特 願 昭60-224763

⑱ 出 願 昭60(1985)10月11日

⑲ 発 明 者 武 内 澗 士 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 発 明 者 加 茂 友 一 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 発 明 者 熊 谷 輝 夫 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 発 明 者 田 村 弘 毅 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 発 明 者 堀 場 達 雄 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

明 細 書

発明の名称 燃料電池

特許請求の範囲

1. 酸化剤極と燃料極からなる対向した一对の電極と電解液を含んだイオン交換膜から成る燃料電池において、前記酸化剤極触媒層を構成する物質より親水性の部材を触媒層に添加して電解液の保持容積を増大させたことを特徴とする燃料電池。
2. 特許請求の範囲第1項において、前記電解質は、プロトン解離型の強酸から成ることを特徴とする燃料電池。
3. 特許請求の範囲第2項において、前記強酸は、硫酸、リン酸及びスルホン酸基をもつ有機酸のうち少なくとも一つからなることを特徴とする燃料電池。
4. 特許請求の範囲第1項において、前記イオン交換膜は、プロトン輸送を行うカチオン交換膜であることを特徴とする燃料電池。
5. 特許請求の範囲第1項において、前記酸化剤極触媒層構成物質は、カーボン系担体に白金を担

持した電極触媒と撥水性及び結着性を有するポリテトラフルオロエチレンとの混合物からなることを特徴とする燃料電池。

6. 特許請求の範囲第1項において、前記親水性部材は、前記触媒層構成物質より親水的なものからなり、かつ酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、ジルコン、窒化ホウ素、窒化ケイ素、炭化タンタル、炭化ケイ素、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン等のうち少なくとも一つであることを特徴とする燃料電池。

7. 特許請求の範囲第1項において、酸化剤は空気、燃料はメタノールであることを特徴とする燃料電池。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は、燃料電池に係り、特にメタノール燃料電池に関する。

〔発明の背景〕

液体燃料、特にメタノールを燃料とする燃料電池は未だ世の中で実用化がなされておらず各研究

機関でその初期特性が評価されている段階である。

一般に燃料電池に用いられるガス拡散電極は、カーボン粉末上へ微細なPt粒子を高分散化し、比活性を向上させた電極触媒と撥水剤であるポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと略記）の混合物を導電性多孔質基板上へ塗布・焼成したものが用いられる（例えば、特開昭60-86767号）。この種の電極は、PTFEの添加量、電極の焼成温度、カーボン担体の種類や電体質種によつて、電極触媒層への電解液の吸収量が異つてくる。

燃料電池に用いるガス拡散電極の詳細については、リン酸型燃料電池に関するものが多い。リン酸型燃料電池に用いられているガス拡散電極をメタノール燃料電池に適用した場合、その性能は全く発揮されない。これは、電解質の種類や電池作動温度が異なる事に起因し、メタノール燃料電池に用いる電解質である硫酸が電極触媒層へ吸収されないため反応の場である液体-気体-固体の三相界面が形成されずらいことによる。

以上のようにガス拡散電極の構成は、燃料電池

の種類に対応して最適化を図る必要がある。

〔発明の目的〕

本発明は、従来用いて来たガス拡散電極が電解液をわずかしき吸収できない点を改善しうる燃料電池を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

本発明は、メタノール燃料電池に用いるガス拡散電極の初期性能及び燃料極と組合せた電池の寿命について詳細に検討した結果をもとに成されたものである。

一般的なガス拡散電極は、前述したごとくカーボン粉末上へ微細なPt粒子を高度に分散担持して比活性を向上させた電極触媒と撥水剤であるPTFEの混合物を多孔質導電性基板上へ塗布・焼成して作製される。この種の電極においては、適度な撥水性を有し、反応の場である液体-気体-固体の接する三相界面の面積の増大と安定化を図る必要がある。

電極の撥水性すなわち電解液との濡れ性に影響を与える因子としては、カーボン粉末担体の種類、

PTFE添加量、電極焼成温度又電解質である硫酸の濃度が上げられる。

上述のパラメータを変化させたとき電極の濡れ性がどのように変化したか或いは電極の濡れの程度と電極性能の関係を把握しておく必要がある。

そのための評価法として、前者については所定の濃度の硫酸電解液上へ電極触媒層を液側にして浮遊させ硫酸を吸収した電極の重量が一定に達した値を用いて電解液平衡吸収量とした。この電解液平衡吸収量の値の大小によつて電極の濡れ性の指標とした。一方電極の濡れ性と電極性能の関係については、電極触媒層細孔容積を占める電解液量を細孔占有率と定義し、この細孔占有率と電極性能の関係で整理した。

$$\text{細孔占有率} = \frac{\text{電解液吸収体積}}{\text{電極触媒層細孔容積}} \times 100$$

細孔占有率と空気極電位の関係をモデル的に第1図に示す。第1図に示したごとく空気極電位は、細孔占有率がある範囲内で三相界面が理想的に形成されるため高い性能を示す。これに対し細孔占

有率が小さい領域においては、電解液による触媒層の濡れが不十分のため H^+ 移動抵抗が大きくなり電位は低下する。逆に細孔占有率が大きい所では、触媒層が電解液で十分に覆われガスの拡散が阻害される結果電位が低下することが予想される。したがつて性能の安定した空気極を得るためには、電池の運転条件の変化によつても電位の安定した細孔占有率領域からはずれない触媒層構造にする必要がある。

最初にカーボン担体種の異なる空気極の電解液平衡吸収量を求めてみた。その結果を第2図に示す。第2図1はカーボン担体としての250 ml/gのカーボン粉末を有するファーンズブラック（以下第1の担体という）にPtを15 wt%担持した電極触媒とPTFEが20 wt%なるようにして調製し、空気中にて320℃で焼成した空気極の電解液吸収変化を示したものである。電解液は3 mol/l硫酸温度は60℃である。また2は、担体としての1400 ml/gのカーボン粉末を有するファーンズブラック（以下第2の担体という）に

Ptを50wt%担持した電極触媒を用いて前記と同様にして作製した空気極の電解液吸収変化を示した。いずれの空気極においても吸収量が一定になるのに140時間以上を用するが、電解液平衡吸収量とみることができる値を求めることができる。両者の空気極を比較するとカーボン担体種によつて、平衡吸収量が異なることがわかる。

次に触媒層中のPTFE量を変化させた空気極の電解液平衡吸収量を求めた。電極触媒は、第1の担体にPtを15wt%担持したもので、これにPTFEを30, 40, 50wt%混合し空気中にて300℃-0.5h焼成して空気極を作製した。吸収試験は、60℃、1.5mol/l H₂SO₄中で行った。その結果を第3図に示す。第3図にみられるごとく、この実験条件において、触媒層中のPTFE量によつて平衡吸収量は大きく変化しないことがわかる。

第4図には、焼成温度の異なる空気極についての吸収試験結果を示す。第4図の試験に用いた空気極の作製は以下の手順で行った。第1の担体に

次に電極触媒塗布量を変化させた空気極について吸収試験を行つてみた。電極触媒は、第2の担体へPtを10wt%担持したものをを用い、これを電極1cm²当たり5mg及び10mgになるように塗布した。このときのPTFE量は、30wt%である。

前述の電極を空気中、300℃-0.5h焼成して空気極を得た。これらの空気極について、60℃-3mol/l H₂SO₄中で吸収試験した結果を第5図に示す。図中曲線7は、電極触媒塗布量が5mg/cm²、曲線8は10mg/cm²の空気極の吸収量変化を示している。

図よりPTFE量及び焼成温度が一定の場合、空気極の電解液平衡吸収量は、電極触媒の塗布量すなわち空気極触媒層の厚さに比例することがわかる。

以上、電極触媒調製に用いるカーボン担体種、空気極触媒層に加えるPTFE量、空気極の焼成温度及び空気極触媒層厚さを変化させたものについて電解液の平衡吸収量を求めてみた。平衡吸収量の値を有効に活かすためには、それぞれの空気極が

15wt%のPtを担持した電極触媒にPTFEが30wt%になるようにして混合し、これを導電性多孔質基板へ塗布し、空気中に300℃、320℃及び340℃で各々0.5時間焼成を行つた。

吸収試験は、60℃-3mol/l H₂SO₄で行つた。図中曲線4は300℃焼成、曲線5は320℃及び曲線6は340℃焼成の空気極の電解液吸収量変化を示している。電解液平衡吸収量は、空気極焼成温度が高くなるにつれ極端に小さな値をとるようになり、340℃焼成のものについては、200時間浸漬においても平衡に達していない。焼成温度が高く、特に340℃焼成空気極の吸収量が小さくなる理由の一つとして以下のことが考えられる。PTFEは、320~330℃付近で溶融し状態変化を起こすことが一般に知られている。従つて340℃焼成のものでは、半融状態の履歴を受ける結果、触媒層内でのPTFEの状態変化にもなつて空気極としての撥水性が強化されたものと思われる。しかし、はつきりした確証は得ていない。

電解液と平衡吸収に達したとき空気極としての性能がどの程度の値を示すが確認しておく必要がある。そのためには、前述したごとく空気極触媒層の細孔容積に対し、平衡吸収に達した電解液量がどの位占めたかという指標すなわち細孔占有率と空気極電位との関係を求めれば良いことになる。

最初に種々の調製条件で作製した空気極触媒層の細孔容積を水銀圧入法により測定した、その結果を第6図に示す。図中の値は、電極触媒として、第1の担体にPtを15wt%担持したものをを用い、これにPTFEを30, 40及び50wt%混合したものを導電性多孔質基板上へ塗布し、それぞれのPTFE量のものについて300℃、320℃及び340℃で焼成した空気極について、触媒層1g当りの細孔容積を表わしている。同図の結果から、空気極触媒層の細孔容積は、焼成温度による変化は少なくPTFE添加量の影響の大きいことがわかる。

第2図~第5図で得られた平衡吸収量の値と第6図で得られた空気極触媒層の細孔容積の値から

細孔占有率を計算した。この細孔占有率と空気極電位の関係を整理して第7図に示した。図中白丸で示した値は、 $1.5 \text{ mol} / \ell \text{ H}_2\text{SO}_4$ 電解液と平衡吸収に達した値、黒丸は $3 \text{ mol} / \ell \text{ H}_2\text{SO}_4$ 電解液と平衡吸収に達した値を用いて求めたものである。また空気極電位は電流密度 $60 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で得られる水素標準電極電位に対するものである。本実験条件の範囲で得られた結果では、空気極電位が高く安定した電位は、細孔占有率が $15 \sim 33\%$ の範囲で得られた。

次にメタノール燃料電池の構成と寿命について考察してみる。第8図〔A〕には、電池構成モデル図を〔B〕には電極回りの拡大図を示す。図〔A〕は、イオン交換膜12を介して空気極（空気極基板10、空気極触媒層11）とメタノール極（メタノール極基板14、メタノール極触媒層13）が配置され空気室9には大気が導入され、メタノール極室15には $1.5 \text{ mol} / \ell \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $1.0 \text{ mol} / \ell \text{ CH}_3\text{H}$ - 水が供給されることにより発電する。拡大図〔B〕では空気極すなわ

ちガス拡散電極の触媒層の液体-気体-固体界面を2次元的に図示したものである。したがって図〔B〕中16の部分が前述の細孔占有率に相当する。

今まで得られた空気極の基礎的検討結果から $1.5 \text{ mol} / \ell \text{ H}_2\text{SO}_4$ 電解液での細孔占有率 20% 程度の空気極を用いて寿命試験を行った、その結果を第9図に示す。電池電圧は電流密度 $60 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で放電したときの値である。初期 0.41 V 示した電圧は運転 10 時間後で約 50 mV 低下し、その後 $50 \text{ mV} / 10 \text{ h}$ の速度で低下する。

この電池電圧の低下原因の一つとしては、空気極側の変化が考えられ、特に触媒層の電解液体積の減少による空気極電位の低下が予測される。すなわち電解液と平衡吸収に達した空気極を積層して運転した場合においても、空気室には乾燥空気が供給され水分が蒸発するため第8図〔B〕の細孔を占める電解液16体積が減少し、細孔占有率が小さくなり第7図の左下りの部分へ移行する結

果、電池電圧が低下する傾向を示すと考えられる。

以上のことから電池電圧を安定化するためには、空気極の撥水性を維持しながら電解液平衡吸収量が大きく、細孔占有率も大きい触媒層構造とする必要がある。

そのためには、空気極触媒層へ親水剤を添加すれば良いという考えに到った。

以下には、その考えに基づいた実施例について述べる。

〔発明の実施例〕

以下には、本発明の実施例について述べるが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。
実施例1

本実施例では、第1の担体へPtを $15 \text{ wt}\%$ 担持した電極触媒と $30 \text{ wt}\%$ PTFE混練物を導電性多孔質基板上へ塗布して形成される触媒層へ親水性部材としてSiCを添加した効果について述べる。以下に空気極の作製手順を記す。

電極触媒 4.5 g と平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ のSiC 1.8 g を混合し、水を加えて十分混練する。こ

れにポリフロンデイスパージョンをPTFEとして 2.7 g になるように加えて混練する。このペーストを多孔質カーボンペーパー ($250 \times 300 \text{ mm}$) 上へ塗布し、風乾後空気雰囲気にて 300°C と 320°C の温度で焼成した。

これらの空気極について $3 \text{ mol} / \ell \text{ H}_2\text{SO}_4$ 電解液中での吸収試験を行った。その結果を第10図に示す。図中曲線17は 300°C 焼成のもの、曲線18は 320°C の空気極である。得られた平衡吸収量は、従来の空気極に比べて約2倍もの値を示した。なお 300°C 焼成の空気極においては、電解液の占有率が 50% にも達した。次に平衡吸収に達した空気極の単極の性能を評価した。測定は、 60°C - $3 \text{ mol} / \ell \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中で行った、その結果を第11図に示す。第11図は、それぞれの空気極について電流密度-電位特性を評価したもので、一定電流密度で電位の高いものほど性能が良いことを意味する。本発明で得られた空気極は、実用的な電流密度である $60 \text{ mA} / \text{cm}^2$ において、 0.8 V vs NHE 以上の電位を示した。

比較例1

本比較例では、触媒層へ親水剤を加えない空気極の作製手順、作製された空気極の電解液吸収量とその性能を評価した。

第1の担体-15%Pt電極触媒4.5gに水を加えて十分に混練する。これにポリテトラフルオロエチレンジスパーションをPTFEとして2.7gになるように加えて混練する。このペーストを多孔質カーボンペーパー(250×300mm)上へ塗布し、風乾後空気雰囲気にて300℃と320℃の温度で焼成した。

これらの空気極について3mol/l H₂SO₄電解液中で吸収試験を行つた。その結果を第12図に示す。図中曲線19は300℃焼成のもの、曲線20は320℃焼成のものである。得られた平衡吸収量は、300℃焼成のもので約6mg/cm²、320℃焼成のもので約4mg/cm²であり、本発明による改良された空気極の約1/2程度の値であつた、次に平衡吸収に達した空気極の単極の性能を評価した。測定は実施例1と同様の操作で行

電池の性能変化について評価した。

電池構成及び運転条件は、実施例2と全く同じ方法で行つた、その結果、0.41Vを示した電池電圧は、約10時間後に0.38V、その後10時間当りの電圧低下は10mVであつた。

実施例3

本実施例では、第1の担体へPtを15wt%担持した電極触媒と30wt%PTFE混練物を導電性多孔質基板上へ塗布して形成される触媒層へ親水性部材としてZrO₂を添加した効果について述べる。

空気極の作製は、以下の手順で行つた。電極触媒4.5gと平均粒径1μmのZrO₂1.8gを混合し、水を加えて十分に混練する。これにポリフロンディスパーションをPTFEとして2.7gになるように加えて混練する。このペーストを多孔質カーボンペーパー(250×300mm)上へ塗布し、風乾後、空气中にて300℃の温度で焼成した。この空気極は、60℃-3mol/l H₂SO₄の吸収試験において、10mg/cm²の電解液を吸

つた。その結果、本比較例で作製した空気極は、いずれの焼成温度においても60mA/cm²の電流密度において0.80Vの電位を示した。

実施例2

本実施例は、実施例1で作製した300℃焼成の空気極とメタノール極を組合せた単電池の連続放電における電池の性能変化について評価した。

電池の電極有効面積は140cm²であり、空気極は電解液と平衡吸収に達したものをを用いた。運転は60℃で行い、空気極側には空気をメタノール極側にはアノライト(1.5mol/l H₂SO₄-1.0mol/l CH₃OH)を循環した。電流密度60mA/cm²におけるこの電池の放電特性を第13図に示す。

同図にみられるごとく、初期0.41Vを示した電圧は、約10時間後において0.40V、その後10時間当りの電圧低下は5mVであつた。

比較例2

比較例1で作製した300℃焼成の空気極とメタノール極を組合せた単電池の連続放電における

収した。この値は、細孔占有率に換算すると45%になる。この平衡吸収に達した空気極について、単極としての電流密度-電位特性及びメタノール極と組合せた単電池特性について評価した。評価法は、実施例1及び2で行つたと同様の方法である。

その結果、単極性能は電流密度60mA/cm²において0.80Vと高い電位を示した。又電池電圧は、初期0.40Vの電圧を示し、約10時間後に0.39V、その後10時間当りの電圧低下は5mVであつた。

実施例4

本実施例では、第1の担体へPtを15wt%担持した電極触媒と30wt%PTFE混練物を導電性多孔質基板上へ塗布して形成される触媒層へ親水性部材としてリン酸ジルコニウム[Zr(HP0₄)₂]を添加した効果について述べる。

空気極の作製は、以下の手順で行つた。XC-72R-15%Pt電極触媒4.5gと平均粒径200mesh以下のZr(HP0₄)₂1.8gを混合し、

水を加えて十分混練する。これにポリロメンデイスパーションをPTFEとして2.7 gになるように加え混練する。このペーストを多孔質カーボンペーパー(250×300mm)上へ塗布し、風乾後空气中にて300℃で焼成した。この空気極は、60℃-3mol/l H₂SO₄の吸収試験において、10.5 mg/cm²の電解液を吸収した。この値は、細孔占有率に換算すると48%になる。この平衡吸収に達した空気極について、単極としての電流密度-電位特性及びメタノール極と組合せた単電池特性について評価した。評価は、実施例1及び2と同様の方法で行った。

その結果、単極性能は電流密度60 mA/cm²において0.78 Vの電位を示した。又電池電圧は、初期0.38 Vの電圧を示し、約10時間後に0.37 V、その後10時間当りの電圧低下は5 mVであった。

尚、ガス拡散電極を作製する場合、活性金属を担持する担体は、電子電導性をそこなわない程度の導電性を有し且つガス拡散電極としての撥水性

を維持でき得る疎水部と親水部とを合せ持ち更には活性金属は該担体の親水部位にのみ存在したもので触媒層が構成されるものとしてもよい。

〔発明の効果〕

本発明によれば、ガス拡散電極すなわち空気極の電解液吸収量を増大でき、高い電位を示す細孔占有率領域を拡大できる結果、電池の連続放電における空気極触媒層中の電解液体積の変化にともなう電位低下を抑制できることから電池の長寿寿命化が達成できる。

図面の簡単な説明

第1図は、空気極触媒層細孔容積を占める電解液量の割合、すなわち細孔占有率と空気極性能の関係を示す図、第2図は、空気極の時間に対する電解液の吸収量変化、第3図は、触媒層中のPTFE量を変化させた空気極の電解液平衡吸収量、第4図は、焼成温度を変化させた空気極の時間に対する電解液吸収量、第5図は、触媒層厚みを変化させた空気極の電解液吸収量、第6図は、種々の方法で作製した空気極触媒層の細孔容積変化、第7

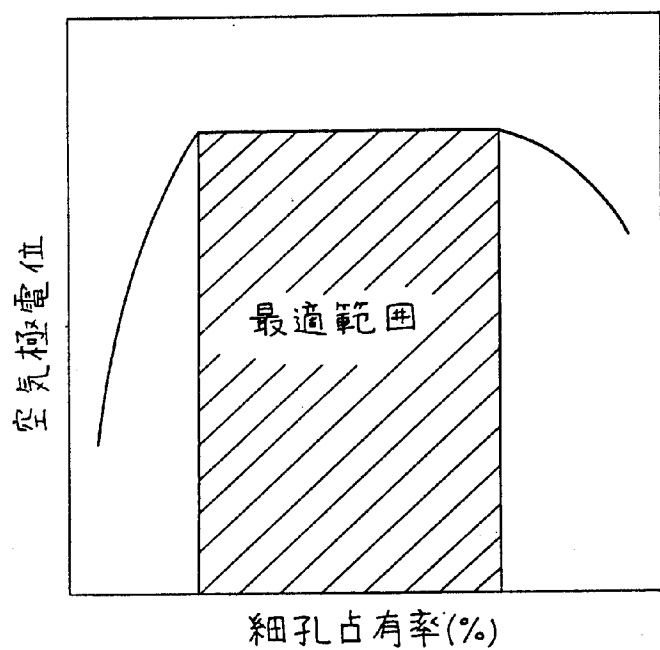
図は、細孔占有率の異なる空気極の電位変化、第8図〔A〕〔B〕は、メタノール燃料電池の単電池構成と、空気極-イオン交換膜-メタノール極近傍の拡大モデル図、第9図は、従来電池の特性、第10図は、本発明法による空気極の時間に対する電解液吸収量、第11図は、本発明による空気極の電流密度-電位特性、第12図は従来法空気極の時間に対する電解液吸収量、第13図は、本発明による空気極を用いた燃料電池の連続放電特性を示す。

1…第1の担体-15% Pt電極触媒を用いた空気極の電解液吸収量、2…第2の担体-50% Pt電極触媒を用いた空気極の電解液吸収量、3…触媒層中のPTFE量を変化させた空気極の電解液平衡吸収量、4…第1の担体-15% Pt電極触媒を用いた空気極を300℃で焼成したものの電解液吸収量、5…同じく320℃焼成のもの、6…340℃焼成のものの電解液吸収量、7…第2の担体-50% Pt電極触媒を電極1 cm²当たり5 mg塗布した空気極の電解液吸収量、8…

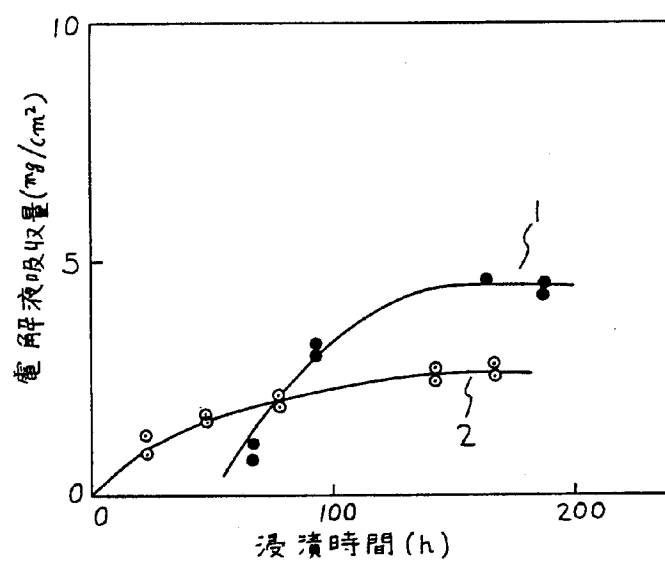
同じく10 mg/cm²塗布したもの、9…空気室、10…空気極基板、11…空気極触媒層、12…イオン交換膜、13…メタノール極触媒層、14…メタノール極基板、15…アノライツ室、16…空気極触媒層を占める電解液層、17…本発明において300℃で焼成した空気極の電解液吸収量、18…同じく320℃で焼成のもの、19…17の空気極の電流密度-電位特性、20…18の空気極の特性、21…300℃で焼成した従来法空気極の電解液吸収量、22…同じく320℃で焼成した空気極の時間に対する電解液吸収量。

代理人 弁理士 小川勝男

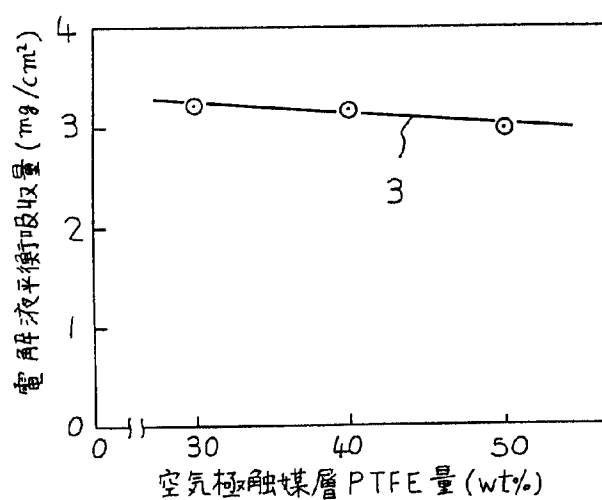
第1図



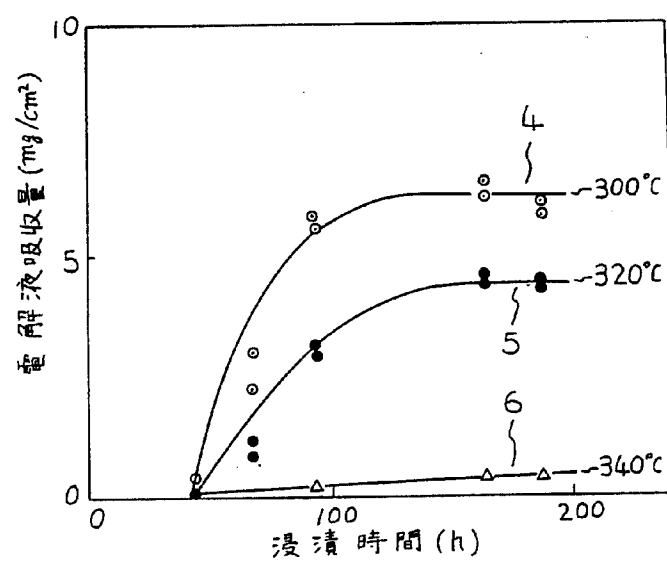
第2図



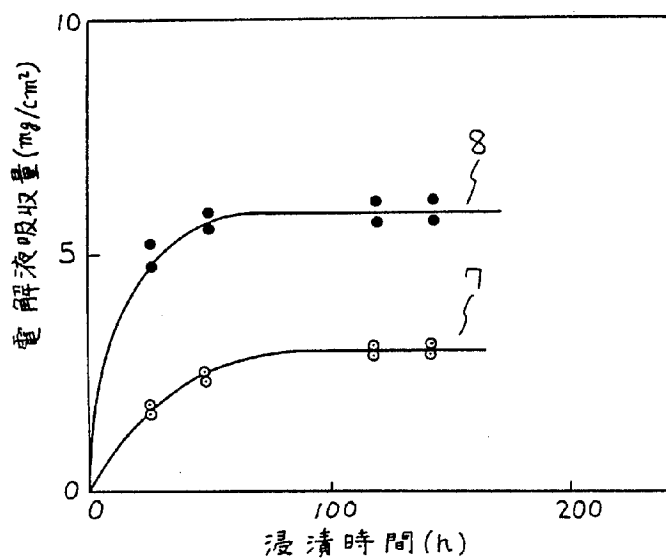
第3図



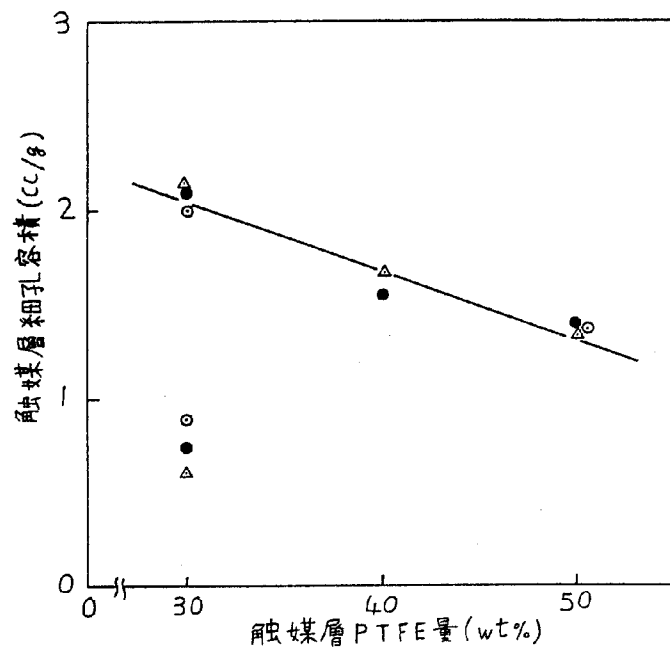
第4図



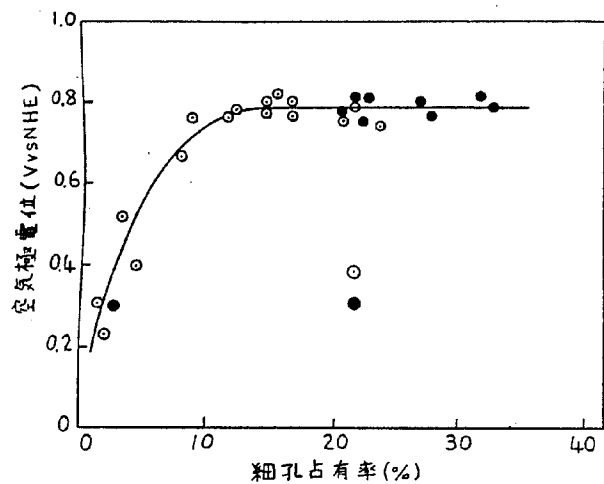
第5図



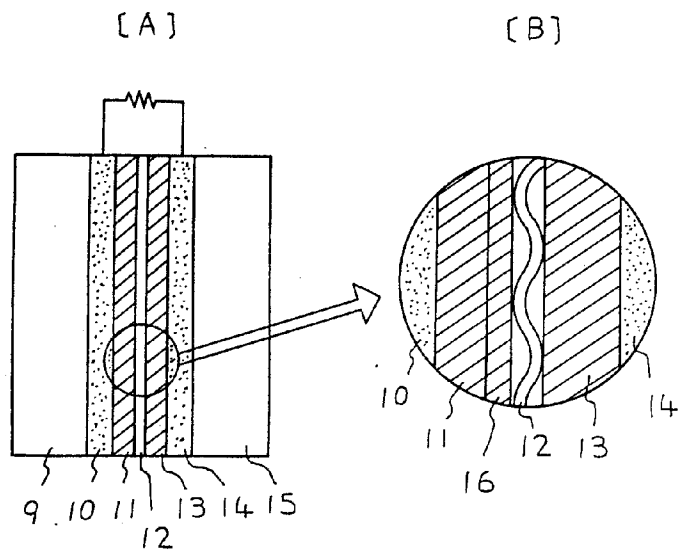
第6図



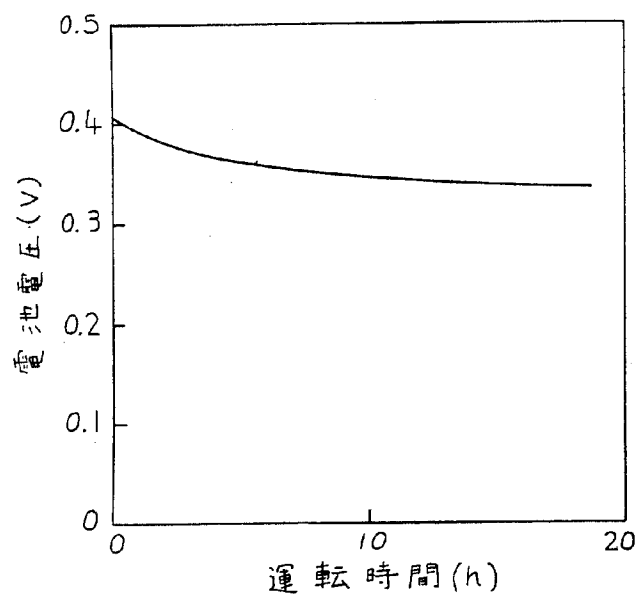
第7図



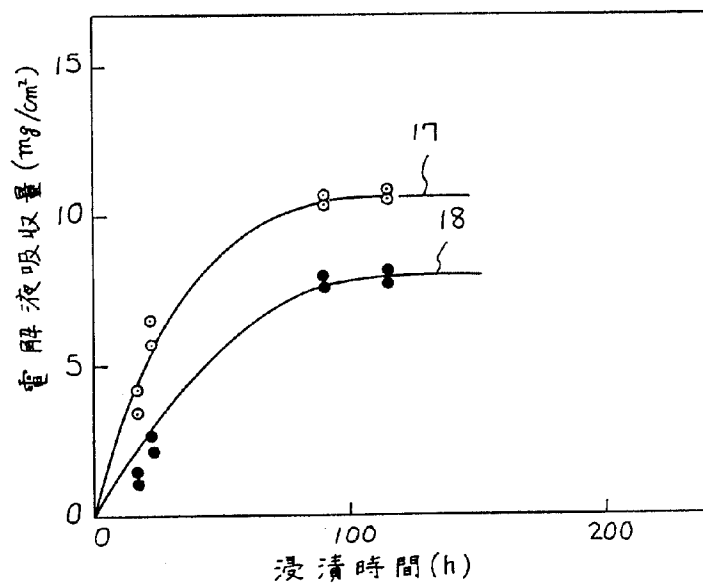
第8図



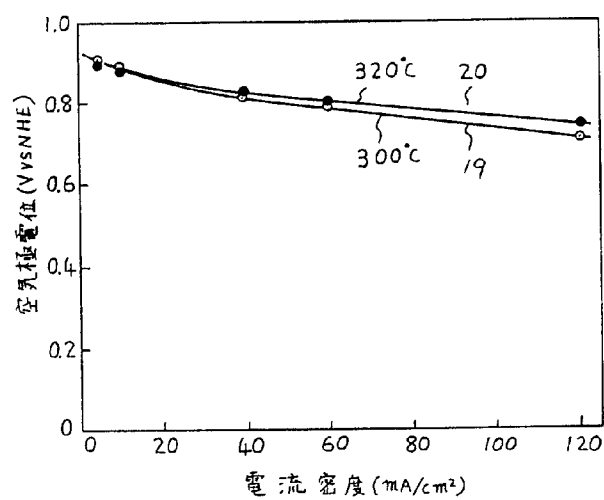
第9図



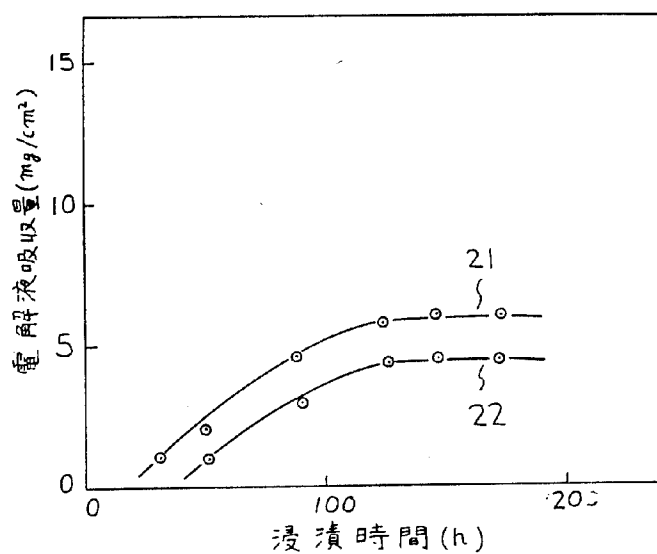
第10図



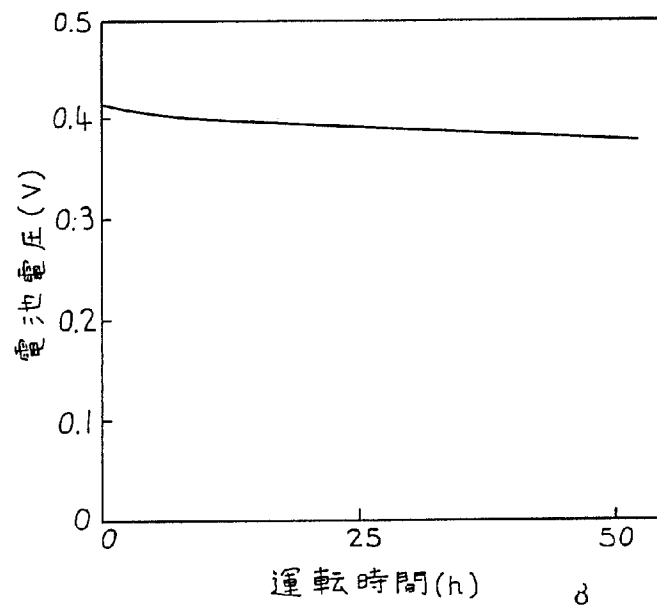
第11図



第12図



第 13 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-208553

(43)Date of publication of application : 12.09.1987

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
C25B 11/03
C25B 11/04

(21)Application number : 61-050018

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK
MOTOO SATORU
FURUYA CHOICHI

(22)Date of filing : 07.03.1986

(72)Inventor : FURUYA CHOICHI
MOTOO SATORU

(54) GAS DIFFUSION ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase current per unit area by mutually forming hydrophilic parts each of which has a platinum catalyst and water repellent parts of fine powder for constituting a reaction layer.

CONSTITUTION: A gas diffusion electrode 1 is composed of a reaction layer formed in a sheet by mutually stacking hydrophilic parts 2 comprising metal and/or metal oxide of platinum group, hydrophilic carbon black, and polytetrafluoroethylene and water repellent parts 3 comprising water repellent carbon black and polytetrafluoroethylene, and bonding the powder. When this electrode 1 is used in a fuel cell, an electrolyte penetrates into the whole hydrophilic part in the fine powder and comes in contact with the platinum catalyst. Thereby, the contact area of the electrolyte with a gas diffusion passage is substantially increased and current per unit area is remarkably increased.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-208553

⑬ Int.Cl.⁴H 01 M 4/86
C 25 B 11/03
11/04

識別記号

庁内整理番号

M-7623-5H

8520-4K

8520-4K

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ガス拡散電極及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-50018

⑰ 出 願 昭61(1986)3月7日

⑱ 発 明 者 古 屋 長 一 甲府市大手2丁目4番3-31号

⑲ 発 明 者 本 尾 哲 甲府市武田3丁目5番24号

⑳ 出 願 人 田中貴金属工業株式会 東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号
社

㉑ 出 願 人 本 尾 哲 甲府市武田3丁目5番24号

㉒ 出 願 人 古 屋 長 一 甲府市大手2丁目4番3-31号

明 細 書

1. 発明の名称

ガス拡散電極及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 白金族金属又はその酸化物若しくはその両方、親水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンより成る親水性部分と、撥水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンより成る撥水性部分とが、交互に層状になされた粉末が結着されてシート状に形成された反応層より成るガス拡散電極。

2) 親水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレン、溶媒を混合圧延して成る親水性シートと、撥水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレン、溶媒を混合圧延して成る撥水性シートとを圧着、圧延を複数回繰返して、多数シートを作った後、加熱して多層シート中の溶媒を除去し、次にこの多層シートを粉碎して粉末を作り、次いでこの粉末を用いて素材シートを作り、次いでこの素材シート中の粉末の親水性部分に白金族化合物溶液を浸させ、然る後素材シートを加熱し、白金族化合物

物溶液を分解して白金族金属又はその酸化物若しくはその両方を前記粉末の親水性部分に付着させ、反応層を形成することを特徴

とするガス拡散電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、燃料電池、二次電池、電気化学的リアクター、めっき用陽極等に用いるガス拡散電極及びその製造方法に関する。

(従来の技術)

従来、ガス拡散電極として、白金、親水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンより成る親水性部分と撥水性部分を有する反応層に、撥水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンより成る撥水性のガス拡散層を接合して成るものがある。

このガス拡散電極は、燃料電池等を使用した場合電解液は反応層を透過するが、ガス拡散層を透過せず、触媒反応により生成したガス或いは供給ガスのみガス拡散層を拡散透過するものである。

(発明が解決しようとする問題点)

ところで、上記ガス拡散電極の反応層は、親水性カーボンブラックに白金触媒を付着させ、ポリ四弗化エチレンと混合し結着したものであるから、白金触媒部分が必ず電解液の透過できる構造にはならず、しかも電解液の浸透できる白金触媒部分とガス拡散通路とが均一微細に隣接した構造にならない。その為、反応層中の白金触媒には、電解液と接触せず、反応に寄与しないものがあり、また電解液とガス拡散通路との接触面積が十分でなく、触媒性能が低いものである。つまり、従来のガス拡散電極は、単位面積当りの白金触媒の反応面積比及び電解液とガス拡散通路との接触面積が小さく、従ってガス拡散電極の単位面積当りの流せる電流が少ないという問題点がある。

そこで本発明は、反応層の白金触媒を全て電解液と接触させ、且つ電解液とガス拡散通路との接触面積を大きくして触媒性能を高めようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するための本発明のガス拡散

電極は、白金族金属又はその酸化物若しくはその両方、親水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンより成る親水性分と、撥水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレンより成る撥水性部分とが、交互に層状になされた粉末が結着されてシート状に成形された反応層より成るものである。

また斯かる構造のガス拡散電極を作る本発明の製造方法は、親水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレン、溶媒を混合圧延して成る親水性シートと、撥水性カーボンブラック、ポリ四弗化エチレン、溶媒を混合圧延して成る撥水性シートとを圧着、圧延を複数回繰返して多層シートを作った後、加熱して多層シート中の溶媒を除去し、次にこの多層シートを粉碎して粉末を作り、次いでこの粉末を平板状にプレスするかあるいは溶媒と混合し圧延して素材シートを作り、後者の場合加熱して素材シート中の溶媒を除去し、次いでこの素材シート中の粉末の親水性部分に白金族化合物溶液を含浸させ、然る後素材シートを加熱し白金族化合物溶液を分解して、白金族金属又はその酸

物若しくはその両方を前記粉末の親水性部分に付着させ反応層を形成することを特徴とするものである。

(作用)

上記の如く構成された本発明のガス拡散電極は、反応層を構成している微細な粉末が、親水性部分と撥水性部分とが交互に層状になされた組織となっているので、燃料電池等に使用した場合、電解液は全ての微細な粉末中の親水性部分全体に浸透し、殆んど白金触媒に電解液が接触し、且つ電解液とガス拡散通路との接触面積が桁違いに大きくなる。従って、本発明のガス拡散電極は、単位面積当りの流せる電流が著しく大きいものとなる。

(実施例)

本発明のガス拡散電極とその製造方法の実施例を図面によって説明する。

第1図に示す本発明のガス拡散電極1は、平均粒径50Åの白金と平均粒径450Åの親水性カーボンブラックと平均粒径0.3μmのポリ四弗化エチレンとが0.7:7:3の割合から成る厚さ1.0μmの

親水性部分2と、平均粒径420Åの撥水性カーボンブラックと平均粒径0.3μmのポリ四弗化エチレンとが7:3の割合から成る厚さ1.0μmの撥水性部分3とが、交互に10層に層状になされ平均粒径10μmの粉末4が結着されて幅100mm、長さ100mm、厚さ0.1mmのシートに成形された反応層5より成るものである。

斯かる構造のガス拡散電極1の製造方法について説明すると、先ず第2図aに示す如く平均粒径450Åの親水性カーボンブラックと平均粒径0.3μmのポリ四弗化エチレン粉末とを7:3の割合で混合し、それにソルベントナフサを1:1.8の比率で混合し圧延成形して成る幅100mm、長さ3m、厚さ2mmの親水性シート6と、平均粒径420Åの撥水性カーボンブラックと平均粒径0.3μmのポリ四弗化エチレンとを7:3の割合で混合し、それにソルベントナフサを1:1.8の比率で混合し圧延成形して成る幅100mm、長さ3m、厚さ2mmの撥水性シート7とを重ねて第2図bに示す如く厚さ2mmに圧延し、次にこれを2つに切断し、第2

図cに示す如く重ねて第2図dに示す如く厚さ2mmに圧延し、次いでこの重ね合わせ圧延工程を10回繰返して第2図eに示す如く多層シート8を作った後、280℃まで加熱して多層シート8中のソルベントナフサを除去し、次にこの多層シート8を粉碎して第2図fに示す如く平均粒径10μの粉末4を作り、次いでこの粉末4をソルベントナフサと1:1.8の比率で混合した後圧延成形して第2図gに示す如く幅100mm、長さ100mm、厚さ0.2mmの素材シート9を作り、次に280℃まで加熱して素材シート9中のソルベントナフサを除去し、次いで第2図hに示す如くこの素材シート9の表面に塩化白金酸溶液を塗布して粉末4の親水性部分2に含浸させ、然る後素材シート9を200℃にて60分間加熱して前記溶液を分解し、さらに水素中で200℃にて60分間還元を行い、白金を親水性部分2に付着させ、反応層5を形成し、ガス拡散電極1を得た。

こうして作った実施例のガス拡散電極1を、燃料電池等に使用すると、第1図に示す反応層5を

構成している粉末4の撥水部分3には電解液は全く浸透せず、白金触媒を有する親水性部分2にのみ浸透し、殆んど白金触媒に電解液が接触する。従って、反応層5中の白金触媒には殆んど触媒反応に寄与するものである。

尚、上記実施例のガス拡散電極1は、反応層5のみより成るが、場合によっては反応層5に、撥水性のカーボンブラックとポリ四弗化エチレンから成る撥水性のガス拡散層を接合したり、或いは電解液を保有できるガス拡散層や撥水処理したカーボンペーパーを接合したりして、ガス拡散電極として使用しても良いものである。

これらの撥水性のガス拡散層、電解液を保有できるガス拡散層、撥水処理したカーボンペーパー等を接合する時期としては、素材シート9の表面に塩化白金酸溶液を塗布して粉末4の親水性部分4aに含浸させるまでに行なえば良い。

また実施例では、溶媒にソルベントナフサを使用したか、これに限るものではなく、水やエタノール、イソプロピルアルコール類やn-ブタン等

の炭化水素でも良いものである。

(発明の効果)

以上の説明で判るように本発明のガス拡散電極は、反応層を構成している微細な粉末が白金触媒を有する親水性部分と撥水性部分とが交互に層状になされた組織となっているので、電解液とガス拡散通路と接触面積が極めて大きく、また白金触媒の殆んどが電解液と接触し、触媒性能が極めて高く、ガス拡散電極として単位面積当りの流される電流が大きいという優れた効果がある。

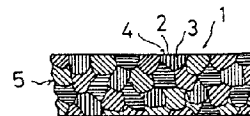
また、本発明のガス拡散電極の製造方法によれば、上記の優れたガス拡散電極を容易に作ることができるという利点がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のガス拡散電極の一実施例を示す一部拡大断面図、第2図a乃至hはそのガス拡散電極の製造方法の工程を示す図である。

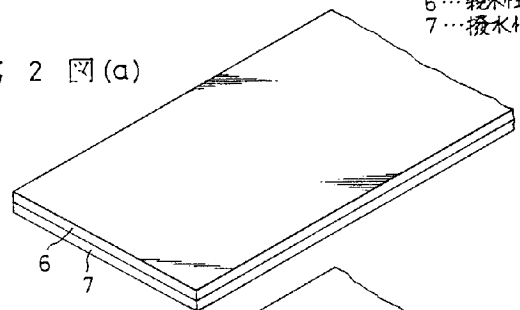
出願人 田中貴金属工業株式会社
本尾 哲
古屋長一

第1図

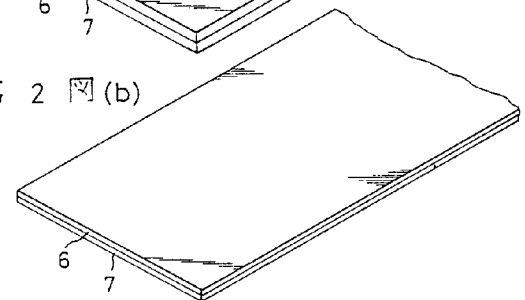


- 1…ガス拡散電極
- 2…親水性部分
- 3…撥水性部分
- 4…粉末
- 5…反応層
- 6…親水性シート
- 7…撥水性シート

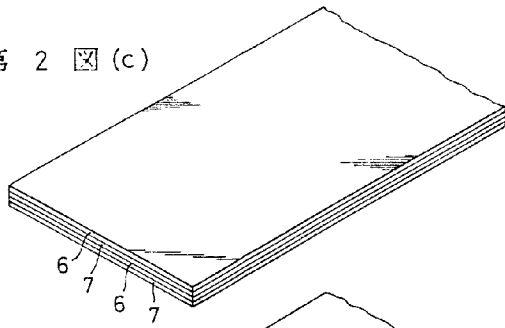
第2図(a)



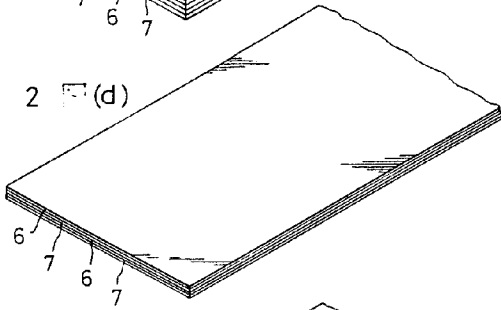
第2図(b)



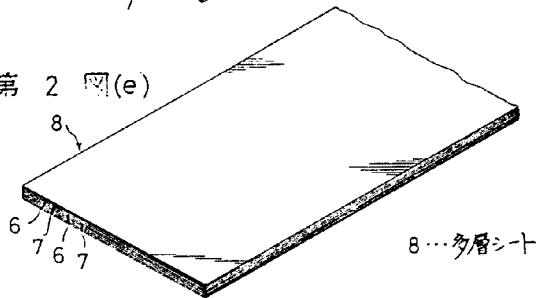
第 2 図 (c)



第 2 図 (d)



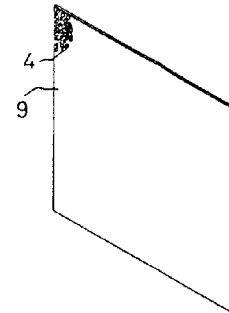
第 2 図 (e)



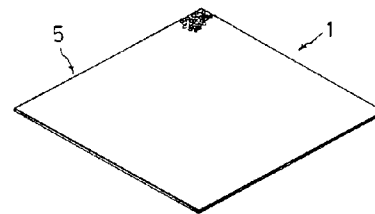
第 2 図 (f)



第 2 図 (g)



第 2 図 (h)



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-246265

(43)Date of publication of application : 27.10.1987

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

(21)Application number : 61-088133

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 18.04.1986

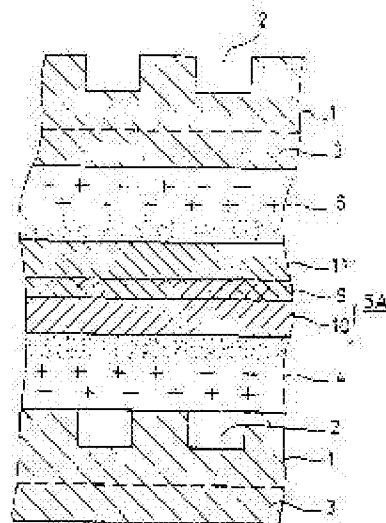
(72)Inventor : MIYOSHI HIDEAKI

(54) FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent cell characteristics from being deteriorated due to a crossover, by forming a crossover-preventive layer made of catalyst fine powder, hydrophilic fine powder, and bending agent, in electrolytic matrixe of a fuel cell.

CONSTITUTION: A crossover preventive layer 9 made of catalyst fine powder, hydrophilic fine powder, and bonding agent is formed between the first and second electrolytic matrixes 10 and 11 in an electrolytic matrix 5A held between a fuel electrode 4 and an oxidizer electrode 6, which compose a fuel cell. Then, the fuel, which passes through the first matrix layer 10, and the oxidizer, which passes through the second matrix layer 11, are made to directly react by a catalyst effect. While a crossover, by which the fuel or the oxidizer moves to their mutual opposite side, is prevented from occurring, gaps inside the matrix layers are repaired with reactive products inside the preventive layer 9. capable of improving reliability in cell characteristics.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-246265

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月27日

H 01 M 8/02

M-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池

⑮ 特 願 昭61-88133

⑯ 出 願 昭61(1986)4月18日

⑰ 発 明 者 三 好 英 明 神戸市兵庫区和田崎町1丁目1番2号 三菱電機株式会社
神戸製作所内

⑱ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑲ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

燃 料 電 池

2. 特許請求の範囲

(1) 燃料電極と、この燃料電極に隣接した電解質マトリックスと、この電解質マトリックスに隣接した酸化剤電極とを積層一体化した燃料電池であって、前記電解質マトリックスの中にクロスオーバー防止層を設けたことを特徴とする燃料電池。

(2) クロスオーバー防止層は、電解質マトリックスの中央に設けられたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池。

(3) クロスオーバー防止層は、電解質マトリックス中で燃料電極または酸化剤電極に隣接して設けられたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池。

(4) クロスオーバー防止層は、触媒微粉末、親水性微粉末、および結着剤から形成されたことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか記載の燃料電池。

(5) 触媒微粉末は、白金、白金合金、白金担持触媒、白金合金担持触媒、および白金担持カーボン触媒からなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の燃料電池。

(6) 親水性微粉末は、シリコンカーバイドであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の燃料電池。

(7) 結着剤は、ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は、燃料電池、特に新規な電解質マトリックス構造を有する燃料電池に関するものである。

〔従来の技術〕

第3図は例えば特開昭59-75568号公報に示された従来の燃料電池の要部を示す断面図であり、図において(1)はガス分離板、(2)はこのガス分離板

(1)の上部に設けられた燃料流路、(3)はガス分離板(1)の下部に設けられた酸化剤流路、(4)はガス分離板(1)の上面に設けられた燃料電極、(5)はこの燃料電極(4)の上面に設けられた電解質マトリックス、(6)はこの電解質マトリックス(5)の上面とガス分離板(1)の下面との間に設けられた酸化剤電極、(7)は電解質マトリックス(5)の上面とガス分離板(1)の下面との間で酸化剤電極(6)に隣接して設けられた、シールのためのパッキング、(8)はガス分離板(1)の上部に設けられ、電解質を保持するリザーバである。電池反応は燃料電極(4)、電解質マトリックス(5)、および酸化剤電極(6)の、添字aを付けた部分(4a)、(5a)および(6a)で起こる。また、燃料電極(4)および電解質マトリックス(5)の、添字bを付けた部分(4b)および(5b)はシール部であり、不透気処理が施されている。

従来の燃料電池は上記のように構成され、燃料流路(2)から供給された燃料は、燃料電極(4)で酸化されて水素イオンと電子になる。この水素イオンは、電解質マトリックス(5)の反応部分(5a)を横切

から電解質の補給が行われるが、電解質の補給期間中は燃料電池の運転を停止しなければならないという問題点があった。

この発明は、かかる問題点を解決するためになされたもので、クロスオーバーによる燃料電池の特性の低下を軽減できるとともに、燃料電池の運転を停止することなくクロスオーバーを防止でき、長期間安定して運転できる燃料電池を得ることを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明に係る燃料電池は、電解質マトリックスの中にクロスオーバー防止層を設けたものである。

〔作用〕

この発明においては、電解質マトリックス内を透過してくる燃料および酸化剤をクロスオーバー防止層に含まれる触媒表面に吸着させ、その触媒効果により燃料と酸化剤とが直接反応して水を生成し、この水により電解質が希釈されて体積膨張を起し、クロスオーバーの原因となる電解質マトリックスの空隙を満たし、クロスオーバーを停止させ

て酸化剤電極(6)に到達し、ここで酸化剤流路(3)から供給される酸素と反応して水を生成する。一方、燃料電極(4)で生じた電子は、外部負荷を経て酸化剤電極(6)に流れ、ここで還元反応に寄与する過程で、外部負荷によって消費される電気エネルギーとなる。この反応において、電解質マトリックス(5)は常に電解質を保持している必要があり、そのために電解質溜めとしてのリザーバ(8)が設けられている。リザーバ(8)から電解質マトリックス(5)への電解質の供給およびガスシールのために、電極の周辺部分は電解質をしみ込ませるような親水性とする処理がなされている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記のような燃料電池では、電解質マトリックス(5)に保持されている電解質の量が少なくなると、電解質マトリックス(5)内に空隙が生じ、この空隙を通して燃料あるいは酸化剤が相手側の電極に移動するクロスオーバーという現象が生じ、燃料電池の特性が低下するという問題点があった。また、このクロスオーバーを防止するために、リザーバ(8)

る。

〔実施例〕

第1図はこの発明の一実施例を示す要部断面図であり、(1)～(4)および(6)は上記従来の燃料電池におけるものと全く同一である。(5A)はこの発明で使用する電解質マトリックスであり、(9)はこの電解質マトリックス(5A)の中に設けられたクロスオーバー防止層、(10)はこのクロスオーバー防止層(9)と燃料電極(4)の間にこれらに隣接して設けられた第1の電解質マトリックス層、(11)はクロスオーバー防止層(9)と酸化剤電極(6)の間にこれらに隣接して設けられた第2の電解質マトリックス層である。クロスオーバー防止層(9)は、触媒微粉末、親水性微粉末、および結着剤から形成されており、第1の電解質マトリックス層(10)を透過してくる燃料と第2の電解質マトリックス層(11)を透過してくる酸化剤とを触媒作用によって直接反応させる。すなわち、このクロスオーバー層(9)は、燃料および酸化剤がそれぞれ酸化剤電極(6)および燃料電極(4)に達する前に、これらの燃料および酸化剤を除去す

る。さらに、クロスオーバー防止層(9)内で起こる反応の反応生成物によって電解質の体積を膨張させ、クロスオーバーの原因となる電解質マトリックス層(5A)の空隙を修復し、クロスオーバーを停止させる機能を持っている。なお、触媒微粉末は、白金、白金合金、白金担持触媒、白金合金担持触媒、および白金担持カーボン触媒から選ばれたものを使用できる。また、親水性微粉末としてはシリコンカーバイドを、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレンをそれぞれ使用できる。

上記のように構成された燃料電池は、基本的に従来の燃料電池と同様に動作する。電解質マトリックス(5A)に保持されている電解質は、燃料電池の運転あるいは起動停止等によって徐々に消失するが、電解質の量が少なくなると、電解質マトリックス(5A)に空隙が生じる。電解質マトリックス(5A)に空隙が生じた場合、第4図に示す従来の電解質マトリックス(5)では、燃料あるいは酸化剤が電解質マトリックス(5)の空隙(12)を透過し、それぞれ相手側の電極の触媒層(図示せず)に到達し

止できる。

なお、クロスオーバー防止層(9)は、クロスオーバーがない場合には通常の電解質マトリックスとして機能するように、電解質を保持しかつイオン導電性を持つ親水性の材料から構成されており、内部抵抗の増大等電池特性に対する影響は無視できる。

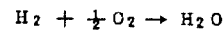
なお、上記実施例では、クロスオーバー防止層(9)を電解質マトリックス(5A)の中央に設けたものを示したが、これを燃料電極(4)あるいは酸化剤電極(6)に隣接して設けてもよい。

また、上記実施例では、ガス分離板(1)に反応流路すなわち燃料流路(2)および酸化剤流路(3)を形成した場合について説明したが、電極基材にこの反応流路を形成したいわゆるリブ付電極型の燃料電池であってもよい。

また、上記実施例では燃料および酸化剤としてガス状のものを使用する場合について説明したが、メタノール等の液体燃料を使用する燃料電池であってもよく、上記と同様の効果を奏する。

〔発明の効果〕

て反応するため、電池特性を低下させる。しかしながらこの発明では、第2図に示すように電解質マトリックス(5A)にクロスオーバー防止層(9)が設けられているので、第1の電解質マトリックス層(10)の空隙(12)を透過してくる燃料例えば水素と、第2の電解質マトリックス層(11)の空隙(12)を透過してくる酸化剤例えば酸素とは、このクロスオーバー防止層(9)の触媒表面で反応する。従って、燃料が酸化剤電極(6)に、あるいは酸化剤が燃料電極(4)に達する量を低減できるため、クロスオーバーに起因する電池電圧の低下を軽減することができる。また、クロスオーバー防止層(9)の触媒表面で燃料と酸化剤とが反応し、例えば次式のようにして水ができる：



反応生成物である水は、電解質例えばリン酸を希釈することによりその体積を膨張させる。従って、クロスオーバーの原因となる電解質マトリックス(5A)の空隙(12)を電解質で満たすことにより空隙(12)を修復するため、クロスオーバーそのものを停

この発明は以上説明したとおり、電解質マトリックスの中にクロスオーバー防止層を設けたので、クロスオーバーの発生を防止して、燃料電池の特性が低下するのを軽減できるとともに、長期間安定に運転できる信頼性の高い燃料電池が得られる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図はこの発明の一実施例を示す要部断面図、第2図はこの発明の一実施例による動作の一例を示す要部断面図、第3図は従来の燃料電池の要部断面図、第4図は電解質マトリックス中に空隙が生じた場合における従来の燃料電池の要部断面図である。

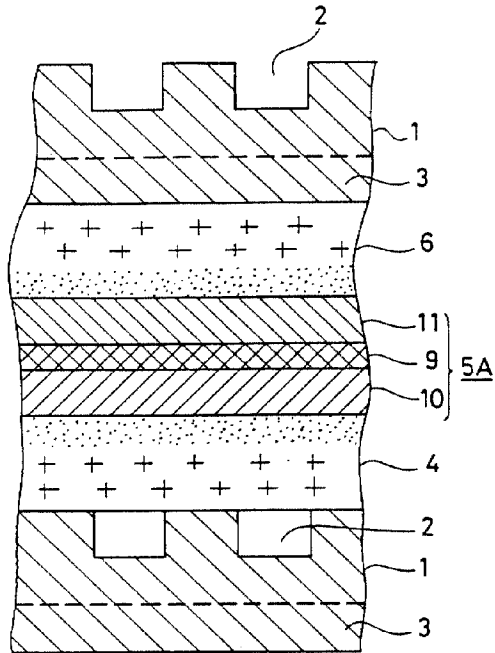
図において、(4)は燃料電極、(5A)は電解質マトリックス、(6)は酸化剤電極、(9)はクロスオーバー防止層、(10)は第1の電解質マトリックス層、(11)は第2の電解質マトリックス層である。

なお、各図中、同一符号は同一または相当部分を示す。

代理人 曾 我 道 照

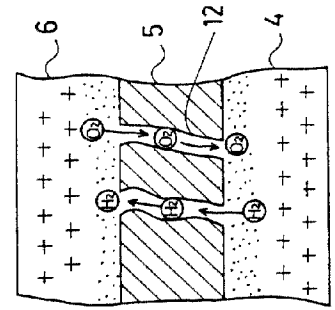


第1図

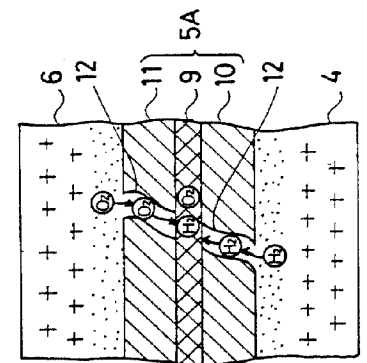


- 4 : 燃料電極
- 5A : 電解質マトリックス
- 6 : 酸化剤電極
- 9 : クロスオーバー防止層
- 10 : オ1の電解質マトリックス層
- 11 : オ2の電解質マトリックス層

第4図

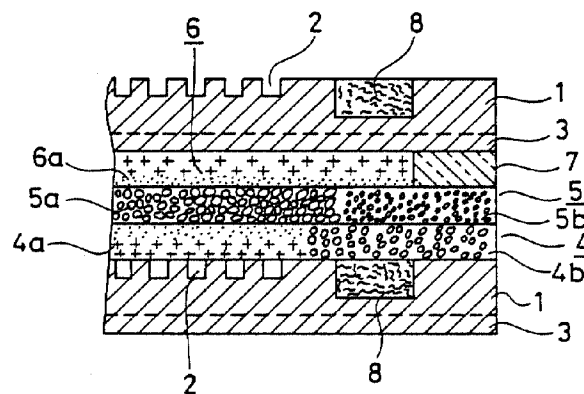


第2図



12 : 空隙

第3図



⑫ 公開特許公報(A)

昭62-296372

⑤Int.Cl.⁴

H 01 M 8/10

識別記号

庁内整理番号

7623-5H

④公開 昭和62年(1987)12月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑬発明の名称 メタノール/空気燃料電池

⑭特 願 昭62-138346

⑮出 願 昭62(1987)6月3日

優先権主張 ⑯1986年6月4日⑰西ドイツ(DE)⑱P3618840.9

⑲発 明 者 ハンス・ヨーゼフ、シ ドイツ連邦共和国、6701、ダンシュタート シヤウエルン
ユテルツエル ハイム、ヴァスガウリング、3

⑳出 願 人 バスフ・アクチエンゲ ドイツ連邦共和国、6700、ルードウィツヒスハーフェン -
ゼルシャフト カール・ボツシュ、ストラッセ 38

㉑代 理 人 弁理士 田代 丞治

明 細 書

1. 発明の名称

メタノール/空気燃料電池

2. 特許請求の範囲

(A) 陰極、(B) 陽極及び(C) 電解質としての
CO₂ 透過可能陰イオン交換膜から成るメタノール
/空気燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

(技術分野及び技術的背景)

本発明はメタノール/空気燃料電池に関するものである。

燃料電池は、燃料酸化反応の化学的エネルギー変化を電気エネルギーに変換する電池である。陽極では燃料の分子が電子を放出しつつ酸化され、陰極では電子を受容しつつ酸化剤が還元される。陽極及び陰極で形成されるイオンは電解質中に移動し、ここで合体して反応生成物への電流回路を閉成する。

熱学力的効率からして、このような燃料は燃料から電気エネルギーへの直接変換の好適な方法を

もたらす。

周知の燃料電池においては、気体状燃料、ことに水素と、気体状酸化剤、ことに酸素とが使用される。

この種の電池では、気体状の燃料及び酸化剤のために、燃料乃至酸化剤の密閉、給送ならびに貯蔵について若干の問題がある。更に水素側と酸素側の間に設けられる隔壁の非気密性によりこの種電池は完全に脱落する。

このために液体状燃料と酸化剤として空气中酸素とを使用する燃料電池の開発が検討されて来た。

液体状の燃料としては、メタノールが有利である。何となれば作動温度において秀れた電気化学的活性を示し、何等特別の純度を必要とせず、また貯蔵に関して何の問題もないからである。更にまたメタノールは原油、天然ガス、石炭から大規模に割安に製造され得る。

しかしながら、このようなメタノール/空気燃料電池も、作動において若干の特殊な問題がある。本質的な欠点は陽極においてメタノールの酸化

生成物として二酸化炭素を生成することである。二酸化炭素は慣用の酸性電解質、例えば硫酸或は燐酸に、また固体状電解質として使用されるカチオン交換膜に溶解せず、或は極めて僅かしか溶解しないので、陽極において気体状二酸化炭素が大量に発生する。このために陽極に過剰電圧がもたらされ、これは燃料電池の効率に悪い影響を与える。更にまた二酸化炭素はメタノール用貯蔵室及び吸送管に侵入する。

(従来技術)

ジャーナル、オブ、エレクトロアナリシス、ケミストリー 199 (1986) 311~322 頁の記載によれば、このような問題は二酸化炭素の排気により解決する。しかしながらこの分離された二酸化炭素はメタノール蒸気で飽和されており、更に浄化処理をしなければ外部に放出され得ない。しかしながら、吸着剤による、晶出による或は選択的透過膜による二酸化炭素の分離は、高コストでありエネルギーを費消し、効率的な点からこの種の装置を満足すべきものとするものではない。

イオン交換膜を経て拡散する水素イオンは、その移動に際し水化物被覆として 1 水素イオン当たり平均 4 個の水素分子を帯同する。その結果、イオン交換膜は陽極側において水分不足となり、陰極側において水分過剰となる。電池の整然とした作動を保証するためには、イオン交換膜における定常的水分保有を必要とし、これは水を膜の陽極側に達するように調節混入することによってのみ可能である。このためには同様に高コストの追加設備を必要とする。

従って、この分野の技術的課題は、上述の欠点を克服し、同時に簡単にかつ低コストで製造することができ、しかも長い耐用時間を有するメタノール／空気燃料電池を開発することである。

(発明の要約)

しかるに上述の技術的課題は、特許請求の範囲に記載されているように、陰極、陽極及び CO_2 透過可能の陰イオン交換膜から成る、本発明によるメタノール／空気燃料電池により解決され得ることが見出された。

更にまた固体状電解質としてことにイオン交換膜を使用する燃料電池においては、極めて高コストの手段によってのみ解決される問題である。周知のようにこのようなイオン交換膜は湿潤状態で使用され、正常に作用するために、水分を極めて定常的に維持する必要がある。

燃料電池の作動中、陽極には水素イオン (H^+ イオン) が、陰極にはヒドロキシルイオン (OH^- イオン) が形成される。しかしながら、陽イオン交換膜には水素イオンのみが作用し、従って電池内におけるイオン移動及び電流の流れは水素イオンのみにより処理され、これは陽極から電解質として作用するイオン交換膜を経て陰極に拡散し、ここでヒドロキシルイオンと合体して水となる。ヒドロキシルイオンの陰イオン交換膜を経ての移動は、ヒドロキシルイオンの同義の負荷及び陰イオン交換膜に結合した固定イオンのために極めて限定された規模においてのみ可能であるに過ぎない。

(発明の構成)

以下に添付図面を参照しつつ本発明を更に具体的に説明する。

添付図面は本発明によるメタノール／空気燃料電池の構成を概念的に示すものである。

陰極(A)としてはメタノール／空気燃料電池用としてそれ自体公知のもの、例えばウルマンス、エンツィクロペディー、デル、テヒニッセン、ヘミー第4版、第12巻、113頁以降に記載されているような陰極が使用され得る。

高電流密度は、ことに多孔性の、気体透過の可能な電極により達成される。この気体透過可能性は、燃料電池の作動中に酸素が電極中に拡散進入し水及び二酸化炭素がこれから拡散排出されるようにするために有利である。

このような気体拡散電極は、例えばワタナベ等の論稿(ジャーナル、オブ、エレクトロアナリシス、ケミストリー 183 (1985) 391~394 頁参照)に記載されている。この電極は適当な導電体をカーボンブラック粉末、触媒及び必要

に応じポリテトラフルオルエチレン粉末で包囲したものを焼結することにより製造される。これにより得られる電極は多孔性網状組織体から成り、これに触媒粉末が付着している。この触媒粉末は網状組織体に恒常的に結合されている。

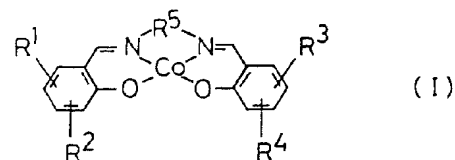
酸素還元用触媒としては、プラチナ、銀、ニッケルのような慣用の金属が使用される。

高価な金属の使用量を低減した低コストの電極は、ヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されているように特殊な膜により構成される。

上述の膜から電極を構成するために、導電体としては、網目のつまった金網、ことにステンレススチール或は銅の金網を使用するのが有利である。網目寸法は原則的に0.02乃至0.5 mmであり、自由面は全体の少なくとも20%とする。次いでこの導電体は、上記ヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されているように未架橋のポリマーで被覆される。

このポリマーはポリマー鎖に共有結合されている、いわゆるCo(salen)基を有する。このCo(sal

en)化合物とは、以下の一般式(I)で表される。ヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されている化合物である。



上記式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ水素、メチル基、メトキシ基、弗素或はトリフルオルメチル基を意味し、 R^5 は2価置換基 $-CH_2-CH_2-$ 或は2価フェニル基を意味する。

特に好ましい化合物は、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 がそれぞれ水素を意味し、 R^5 が2価エチレン基 $(-CH_2-CH_2-)$ を意味する化合物である。

この種のポリマー及びこのようなポリマーから成る膜の製造方法は、上記のヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されているので、ここには詳述しない。

上述のポリマーはビニルピリジンから誘導され

る繰返し単位10乃至100モル%と、ビニルモノマーから誘導される繰返し単位0乃至90モル%とから構成されることが好ましい。このモノマーは例えばスチレン或はp-メチルスチレンである。

上述したヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されたポリマー以外に、ボーレン(Bohlen)等により陰極の触媒構成成分として記載されたポリマー(マクロモレキュラー、ケミストリー、ラビッド、コミュニケーション1(1980)753~758頁参照)も適当である。

上述した態様の導電体として使用される導電性網状組織体の被覆は、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホンのような極性溶媒に上記ポリマーを溶解させ、この溶液に導電性網状組織体を浸漬して形成するのが好ましい。この場合、導電体として使用される網状組織体の網目はポリマー溶液により塗りつぶされないように留意されるべきである。

ポリマー鎖に共有結合されたCo(salen)単位を有する上記ポリマーの代わりに、ビニルポリマーを使用し、その溶液に分子酸素を取り入れ、搬送することができ、酸素の還元触媒的作用をなし得る低分子量化合物を添加することも可能である。このビニルポリマーとしては、上述したヨーロッパ特許出願公開154247号公報に記載されたポリマーが適当である。

上記Co(salen)化合物のポリマー溶液中における量割合は、ポリマーとこの化合物との合計重量に対して5乃至80重量%、ことに10乃至50重量%の範囲が適当である。

酸素を還元するための触媒作用成分を有する陰極製造は、上述したように導電体をポリマー及びCo(salen)化合物の溶液中に浸漬して行われる。溶媒を蒸散させることによりCo(salen)化合物は網状組織に晶出せしめられる。

上述したポリマー化合物は、単に網状組織体の被覆のために使用されるだけでなく、慣用の多孔性電極被覆のためにも使用され、このようにして

同様に酸素還元のために必要な触媒的要素を構成することができる。このためには現在の技術水準において公知のメタノール／空気燃料電池用のあらゆる多孔性陰極を使用することができる。陰極は水で湿潤し得るカーボンブラックと被覆用ポリテトラフルオルエチレン粉末とを主体として構成するのが好ましい。

大きい比表面積（例えば200乃至500 m^2/g 程度の）を有するカーボンブラックを約600℃で空気中において酸化させ、追加的に沸騰硝酸で処理して水湿潤性にする。次いでこのカーボンブラックをポリマーおよびCo(salen)化合物の希薄溶液で湿潤させ、乾燥し、ポリテトラフルオルエチレン粉末と混和し、150乃至200℃で導電体周囲に細孔及び溝孔が残存するように圧縮付着させる。

ことに好ましいのは陰イオン交換樹脂層を付着した多孔性陰極である。この層は0.01乃至1 μm 、ことに0.05乃至0.5 μm 厚さが好ましく、固体状電解質として使用される陰イオン交換膜(C)とし

て20乃至50時間加熱する。

陰イオン交換樹脂の成層は、上述した触媒作用ポリマーの成層後に直ちに行うことができ、触媒成分溶液に陰イオン交換樹脂の基礎ポリマーを添加し、電極焼結後に、上述のポリアミンによる架橋及びイオン基形成を行う。

他の態様としては、陰イオン交換樹脂溶液の代わりに、その懸濁液を使用して成層する。これは例えばビニルベンジルクロリド共重合体水性懸濁液を懸濁重合により調製し、アミン或はポリアミンとの反応により4級化する。陰イオン交換樹脂水性懸濁液の製造方法は、例えば米国特許4,116,889号明細書に記載されている。

この種の陰イオン交換樹脂の水性懸濁液は陰極の空気と反対の側に作用せしめられ、陰イオン交換樹脂の形成は陰極のイオン交換膜の側に維持される。

多孔性陰極の成層により、固体状電解質として使用される陰イオン交換膜と陰極とのことに良好な結合が維持され、これと共に転移抵抗、拡散抵

て形成することもでき、またこれと別途に形成することもできる。この陰イオン交換樹脂はそれ自体公知のものであって、多くの文献に記載されており、ここでは更に詳述することを省略する。

ことに好ましいこの種の成層陰極は多孔性陰極を基礎ポリマー溶液に浸漬し、溶媒を蒸散させ、イオン基を形成する組成分の希薄溶液を塗布する。この基礎ポリマーとしてはビニルベンジルクロリドとスチレンその他これと共重合可能な単量体、例えばエチレングリコールメタクリラート、ビニルピリジンとの共重合体或はポリビニルクロリドである。

成層するために、多孔性電極を上記重合体の、例えばテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジクロルメタン或はメチルエチルケトン溶液に浸漬し、次いで溶媒を蒸散させる。次いで架橋及び窒素におけるイオン基形成（4級化）のために、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンのようなポリアミンの希薄溶液を塗布し、20乃至120℃、ことに30乃至60℃の温度

抗が、従ってまた過電圧が低減され、これは電池の全体的効率に著しい好影響を及ぼす。

陽極(B)としては、メタノール／空気燃料電池用としてそれ自体公知であり、また各種文献に記載されている陽極が使用される。現在のところ水素酸化用触媒として貴金属を使用しない電極は入手不能である。

触媒としては、例えば純プラチナ或はプラチナ／ルテニウム、プラチナ／錫を主体とする混合触媒が適当であるが、後者の方が純プラチナ触媒に比し高い活性を示し過電圧が低くなる。

このような陽極の製造方法もそれ自体公知であり、文献に記載されている（例えばジャーナル、オブ、エレクトロアナリシス、ケミストリー179(1984)303頁或は199(1986)311頁参照）。

触媒用担体として100乃至400 m^2/g 程度の比表面積を有するカーボンブラックを使用するときは、陽極は特に高い活性を維持する。

プラチナ／ルテニウム混合触媒を有する陽極は、

例えば上記文献179(1984)303~306頁に記載された方法により得られるが、これによればカーボンブラックは RuCl_3 のイソプロパノール/水溶液で処理され、120℃に加熱され、ルテニウム分離のため200℃で水素により還元される。次いでヘキサクロル白金水素酸(H_2PtCl_6)

で処理し、白金を分離する。次いでこの活性触媒カーボンブラックを更にカーボンブラック及びポリテトラフルオルエチレン分散液と混和する。

特に有利な電極は、0.05乃至0.8 μm 、ことに0.1乃至0.4 μm の平均粒径 d_{50} のポリテトラフルオルエチレン粉末を使用することにより得られる。平均粒径 d_{50} とは、その粒径の大径半部と小径半部とがそれぞれ50重量%を占めることを意味する。

上述の粉末を導電体に塗布し加圧(3~7 kP/cm)下、高温(300~400℃)で焼結することにより特に機械的負荷耐性の良好な陽極が得ら

れる。このような焼結処理により触媒粉末が緊密に接触し網状組織体を形成した電極が得られる。この場合、電極の多孔性がもたらされ、メタノール及び水がよく浸透できるように配慮されねばならない。

物質及び電荷の転移を容易にするために陽極を陰イオン交換樹脂で成層被覆することによりことに有利な陽極が得られる。この被覆はすでに陰極の成層について説明した方法により行われる。

本発明によるメタノール/空気燃料電池の本質的な構成要素は固体状電解質として使用される陰イオン交換膜である。

電解質としての従来公知の陽イオン交換膜に対して、本発明によるメタノール/空気燃料電池における電流の流れは、陰極で発生するヒドロキシルイオンの陽極への移動により行われる。またヒドロキシルイオンは、またその移動に際して陽極周辺の水分子から溶媒化物を帯同する。水は陰極側において、陰極に給送される電気流と共に除去される。その結果陽極側から陰極側へ向って水の

濃度勾配が生ずるが、これは陽極側から陰極側への水の移動により均衡化される。これにより陰極側におけるロスは均衡化され、陰極及び陽極側における均質な水分が維持され、これにより電極側におけるイオン交換膜湿潤のための追加的対策は不必要となる。

陽極に形成される水素イオンは陰イオン交換膜の方に充分には押し進められることができず、陽極の周囲にいわゆる空間電化雲を形成する。

メタノールの酸化により陽極に生成する二酸化炭素は、陰極側から拡散すべきヒドロキシルイオンと反応して炭酸水素塩(HCO_3^- イオン)となる。これにより気体状二酸化炭素の形成が抑止され、これと共に過電圧が低減される。燃料として使用されるメタノールへの静力学的超過圧力の附与により、気体状二酸化炭素の形成は完全に防止されることができる。

炭酸水素イオンは、陰イオン交換膜内における濃度低下及び静電界に基因して陽極から陰極に移動し、そこに存在する少量の二酸化炭素分圧によ

りヒドロキシルイオン及び炭酸ガスに分解する。この炭酸ガスは気体状で陰極に給送される空気流と共に排出される。

陰イオン交換膜としては、原則として市販されているものはすべて使用可能であるが、その固体状イオン分が乾燥イオン交換膜1kg当たり0.5乃至5当量の範囲で存在するものが好ましい。

この種の陰イオン交換膜用の基礎ポリマーとしては、例えばポリテトラフルオルエチレンにビニルピリジンをグラフト重合させて得られる共重合体、ジビニルベンゼンで架橋したポリスチレンをクロルメチル化し、4級アミンで4級化して得られる共重合体が適当である。またビニルベンジルクロリド及びジビニルベンゼンの共重合体も適当である。陰イオン交換膜を有するイオン基を形成するために、このポリマーを対応するモノマー、例えばトリアルキルアミン或は多官能性アミンと反応させる。この多官能性アミンとして適当なものは、例えばジエチレントリアミン或はテトラエチレンペンタミンである。

担体ポリマーとしては、同じくポリビニルクロリドのシートであってアミンとの反応により変性されたものが適当である。

ことに好ましい陰イオン交換膜としては、イオン形成基が主鎖から最少限炭素4個の間隔を有し、主鎖が芳香族ポリマーから成り、80℃以上のガラス転移点を有するものである。この種の膜及びその製法は西独特許出願3407719号公報に詳述されており、ここでは説明を省略する。特殊な実施態様においては、少なくとも内方に向いている電極表面が電解質として作用する陰イオン交換樹脂の均質な被膜で被覆されている限り、追加的な陰イオン交換膜を省略することができる。以下において添付図面を参照しつつ、本発明によるメタノール／空気燃料電池を更に具体的に説明する。

固体状電解質として使用される陰イオン交換膜1、陽極2及び陰極3を相互に緊密に締め付ける。陽極及び陰極にはそれぞれ導線4が接続される。端子5において発生電気エネルギーは費消される。

陽極に移転し、ここで形成される水素イオンと結合して水となる。同時に陰極に形成される二酸化炭素はOH⁻イオンと結合して炭酸水素イオン(HCO₃⁻)となる。

濃度低下に対応して炭酸水素イオン及び陽極に形成される水は陰イオン交換膜を経て陰極に移動する。陰極において炭酸水素イオンは再びOH⁻イオンと二酸化炭素に分解し、後者は陰極を走過する空気流に帯同されて、特別の装置を必要とすることなく電池外に排出される。陰極を走過するこの空気流はまた反応により形成される水を除去する。

上述した所から理解され得るように、本発明によるメタノール／空気燃料電池は構造が極めて簡単であり、しかも稼働に際し従来のこの種の電池によりもたらされる欠点をもたらさない。

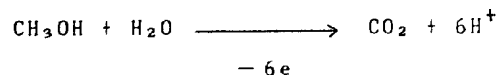
燃料及び酸化剤の補給はポンプと導管により極めて簡単に行われ得る。

実施例

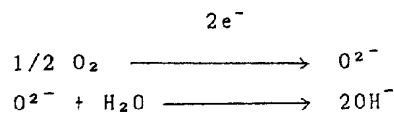
(a) 陰イオン交換樹脂の製造

燃料として使用されるメタノールはメタノール供給導管9を経て、酸化剤として使用される空気は空気供給導管10を経て、それぞれ陽極室乃至陰極室に供給される。図示の実施形においては、陽極2と外周隔壁7との間に支持格子体が設けられる。それぞれ陰極室乃至陽極室を構成するようにスペーサ6が設けられる。排出口11からは反応生成物、すなわち水、二酸化炭素及び窒素が排出される。

燃料電池の稼働に際し、以下の等式によりメタノールの酸化で陽極2には二酸化炭素及び水素イオンが形成される。



また陰極3には以下の等式により空气中酸素の還元でOHが形成される。陰極



に形成されるOH⁻イオンは陰イオン交換膜を経て

陰イオン交換樹脂の製造は、6-クロロヘキサノールカルボン酸クロリドによりポリエーテルスルホンフリーデル／クラフツ法でアシル化し、次いでカルボニル基を接触還元し、トリメチルアミンで4級化することにより、以下に記載するようにして製造される。

4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホンを重縮合することにより製造され、N-メチルピロリドン1重量%溶液で測定して1.7の相対粘度を有するポリエーテルスルホン232gを2-ニトロプロパン2ℓに溶解させた。この溶液に6-クロロヘキサノールカルボン酸クロリドを溶解させる。この溶液に、攪拌、冷却しつつ、15乃至20℃の室温で、2-ニトロプロパン300mlにアルミニウムトリクロリド(AlCl₃)70gを溶解させた溶液を約1時間にわたって添加し、この混合溶液を更に12時間攪拌した。反応溶液をメタノール及び氷水の1:1混合液と合併し、沈澱樹脂をメタノールで数回洗浄し、乾燥してクロロホルムに溶解させる。カルボニル基還元のために、リ

チウムアルミニウムヒドリド (LiAlH_4) 38 g をメチルーtert-ブチルエーテル 600 ml に溶解させ、この溶液に AlCl_3 290 g のメチルーtert-ブチルエーテル溶液を除々に添加し、この混合溶液に上記樹脂のクロロホルム溶液を合併し、室温で3時間攪拌した。

次いでこの混合溶液に HCl 15 重量% 溶液を除々に添加し、攪拌する。有機相中に在る樹脂をメタノール中に沈澱させ、乾燥する。収量は 283 g、塩素分 1.54 当量/kg であった。この樹脂 250 g をジメチルホルムアミド 1.5 l に溶解させ、攪拌しつつ室温で約 150 g のトリメチルアミンを添加する。12 時間攪拌した後、温度を 70℃ に高めて過剰量のトリメチルアミンを留去した。得られた陰イオン交換樹脂の溶液を以下のようにジメチルホルムアミドに添加した。これは固体樹脂 1 kg につき 1.5 当量の $+\text{N}(\text{CH}_3)_3$ イオンを含有する。

(b) 陰極用のポリマー触媒の製造

2-ヒドロキシ-5-ベンズアルデヒドを、

し、窒素雰囲気下に 24 時間攪拌した。メタノールで沈澱させて目的のポリマーが得られた。再度ジメチルホルムアミドに溶解させメタノールで沈澱させて黄色のポリマー 122 g (85%) を得た。

3. 得られたポリマー 20 g を水 400 ml、エタノール 400 ml 及び硫酸 80 ml の混合液中で 3 時間環流加熱し、保護基として作用する tert-ブチルアミンを分離した。16.8 g のポリマー (アルデヒド共重合体) が回収された。
4. 得られたアルデヒド共重合体 16 g をトルエン 300 ml、エチレンジアミン 20 ml と共に環流加熱し、生成シッフ塩基ポリマーをメタノール中に沈澱させ、濾別し、真空乾燥した。18.3 g のシッフ塩基ポリマーが得られた。
5. 得られたシッフ塩基ポリマー 18.0 g を 300 ml のトルエンに溶解させ、10 g のサリチルアルデヒドを添加して、24 時間環流加熱した。沈澱黄色ポリマーをメタノールで抽出して 19.3 g のポリマーを得た。

ウルフ等の方法 (マクロモレクラーレ、ヘミー 179、1979、2647 頁) により、サリチルアルデヒドをクロルメチル化し、この 5-クロルメチルーサリチルアルデヒドをトリフェニルホスフィンと反応させ、得られたホスフィン塩を上記目的物に変換して製造される。

1. トルエン 750 ml に 2-ヒドロキシ-5-ビニルベンズアルデヒド 74 g (0.5 モル) を溶解させた溶液に、tert-ブチルアミン 73 g (1 モル) を添加し、この混合物を 2 時間環流加熱した。それぞれ 500 ml の氷水で 2 回抽出した後、トルエンを留去した。80 g (79%) の 2-ブチルイミノメチルー4-ビニルフェノールが黄色油状体として得られた。
2. 2-ブチルイミノメチルー4-ビニルフェノール 80 g、4-ビニルピリジン 42 g 及びスチレン 21 g を 1200 ml のエチルベンゼンに溶解させ、80℃ に加熱し、次いで 2,2'-アゾイソブチロニトリル 100 mg を添加

6. このポリマー 19 g とコバルト (II) アセタート・ $4\text{H}_2\text{O}$ 14 g との混合物を無酸素ジメチルホルムアミド 700 ml に溶解させ 24 時間 80℃ で加熱した。得られた配位ポリマーを窒素雰囲気下にエタノールで抽出した。収量 17.6 g。

(c) 陰極の製造

600℃ で空気中において数時間酸化させ、濃硝酸中において水で湿潤可能に処理した平均一次粒径 50 nm のカーボンブラック 50 重量部と、ポリテトラフルオルエチレン粉末 (平均粒度 200 nm) 50 重量部とをコロイドミルで混和した。導電体として太さ 0.2 mm のニッケル鍍金銅線の 0.4 mm 網目、一辺 50 mm 長さの方形金網を使用した。四辺はすべて 0.8 mm 太さの銅線枠で包囲した。上記のカーボンブラック/PTFE 混合物をそれぞれ 1 容量部の水及びメタノール混合液中に混入して、このスラリーを導電性金網に塗布した。良好な附着をもたらすために、スラリーはローラで金網上に塗布される。然る後この金網を乾燥し、まず温

室において、次いで360℃において約50N/cm²の圧力で約0.8mm太さの電極に圧縮成形する。この電極をポリマー触媒(上記(b)参照)5gの100m²ジメチルホルムアミド溶液に浸漬し、150℃に加熱してジメチルホルムアミドを蒸散させた。

この電極をメタノールに浸漬し、しかる後陰イオン交換樹脂(上記(a))の15%ジメチルホルムアミド溶液を電極の一方側面に塗布した。

上述のメタノール浸漬は陰イオン交換樹脂溶液の凝固と、また電極孔隙の完全な閉塞の阻止をもたらす、慎重に溶媒を蒸散させて陰極が得られるが、これは一方側面が陰イオン交換樹脂で被覆されているが、対向側面は孔隙が開放されている。上記被覆層の厚さは約0.1mmであった。

(d) 陽極の製造及び電池出力

(c)において述べたように、陽極も水湿潤性のカーボンブラック、ポリテトラフルオールエチレン及びニッケル鍍金銅電導体で形成される。電極触媒として錫及び少量の白金から成る混合物が使

用された。電極はまず塩化錫(IV)の10重量%イソプロパノール溶液に浸漬し、120℃で乾燥し、次いで200℃において塩化錫(IV)を水素で還元した。錫装填量は約15mg/cm²である。次いで電極をヘキサクロル白金水素酸(H₂PtCl₆)水溶液に浸漬し、白金を水素で還元した。白金装填量は0.3g/cm²である。このように処理した陽極の一方側面を(c)におけると同様に陰イオン交換樹脂層で被覆して約0.1mmの厚さとした。

(e) 燃料電池の製造

陽極及び陰極を電池に組上げる前に水蒸気飽和雰囲気下に24時間置いて陰イオン交換樹脂を膨潤させた。

組立に際しては陰イオン交換樹脂を成層被覆した両電極の側面を発条及び支持体を使用して対向押圧する。陽極室にメタノールを充填し、陰極室に濾過空気を給送する。

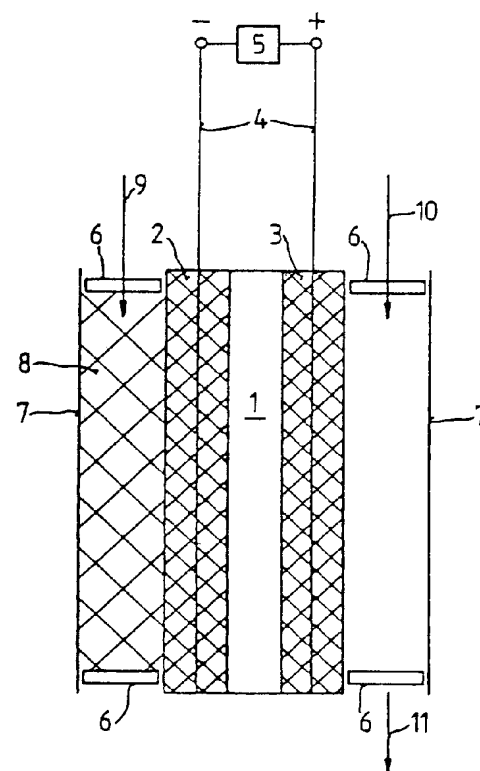
電池の非負荷電圧は1.20Vであり、1A/cm²の消費電流において電圧は0.98Vに低下した。

4. 図面の簡単な説明

添付図面は本発明によるメタノール/空気燃料電池の構造を示すための概略図であって、その主要部と符号の対応関係は以下の通りである。

1……陰イオン交換膜、2……陽極、3……陰極、4……導線、5……負荷、6……スペーサ、7……周壁、9……メタノール給送管、10……空気給送管、11……排出口

代理人弁理士 田代 泰治



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-066860

(43)Date of publication of application : 25.03.1988

(51)Int.Cl.

H01M 8/04
H01M 8/06

(21)Application number : 61-212314

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 09.09.1986

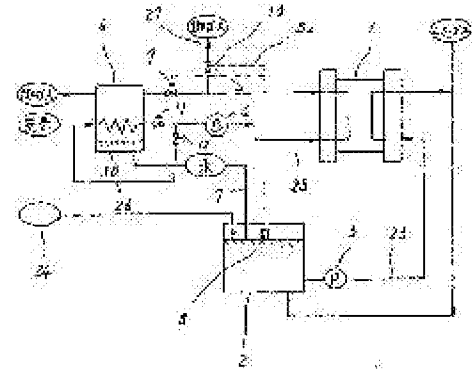
(72)Inventor : KURODA OSAMU
OGAWA TOSHIO
EBARA KATSUYA
TAKAHASHI SANKICHI
KOIKE SEIJI

(54) METHANOL FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the supply of water from the outside of a cell unnecessary by installing a heat exchanger into which exhaust gas of oxygen containing gas supplied to a cathode is introduced and in which water vapor in the exhaust gas is cooled and condensed, and a circulator by which condensed water is circulated to an anolyte.

CONSTITUTION: When liquid level is lower than a specified value, a control signal from a liquid level sensor 8 is sent to a passage valve 10 and a passage valve 9. The passage valve 9 is opened by a signal S1 from the sensor 8, and the air is supplied to a cell stack 1 by the operation of a blower 4 through a heat exchanger 6. The air passed through the cell stack 1 is exhausted as exhaust gas. The exhaust gas containing a large volume of water vapor passes through the heat exchanger 6 through the passage valve 9 since the passage valve 10 is closed, then the gas is exhausted to the outside of the cell. In the heat exchanger, heat exchange is performed between the exhaust gas and the air, and a large volume of water vapor in the exhaust gas is condensed as condensed water 30, and the condensed water is supplied to an anolyte tank 2 through a pipeline 7. When the liquid level in the tank 2 reaches a specified value, the recovery of the condensed water is stopped.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-66860

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④公開 昭和63年(1988)3月25日

H 01 M 8/04

J-7623-5H

L-7623-5H

W-7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

8/06

⑬発明の名称 メタノール燃料電池

⑭特 願 昭61-212314

⑮出 願 昭61(1986)9月9日

⑯発 明 者 黒 田 修 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑰発 明 者 小 川 敏 雄 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑱発 明 者 江 原 勝 也 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲発 明 者 高 橋 燦 吉 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑代 理 人 弁理士 鶴沼 辰之
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

メタノール燃料電池

2. 特許請求の範囲

1. 電解質を挟持して相対向するカソード及びアノードからなる単位電池をセパレータを介して複数個積層してなる燃料電池スタックと、

前記アノードにアノライトを供給するアノライト供給装置と、

前記カソードに酸素含有ガスを供給するガス供給装置とからなるメタノール燃料電池において、

前記カソードに供給された酸素含有ガスの排ガスが導入され、該排ガス中の水蒸気分を冷却して凝集する熱交換器と、

該凝集水を前記アノライトに還流する還流装置とを備えてなることを特徴とするメタノール燃料電池。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記カソードからの排ガスからの水蒸気分を冷却するのは、

当該排ガスと前記カソードに供給される酸素含有ガスとの間で熱交換を行うことにより冷却するものであることを特徴とするメタノール燃料電池。

3. 特許請求の範囲第1項において、アノライトタンク中に液レベルセンサを設け、所定の液レベルになつたときに、カソードからの排ガスを熱交換器に導入する上流側で排出し、所定の液レベル以下になつたときに、カソードからの排ガスを熱交換器に導入するようにしたことを特徴とするメタノール燃料電池。

4. 特許請求の範囲第1項において、熱交換器をアノライトタンクより高い位置におき、凝縮水のアノライトタンクへの補給をヘッド差で行うことを特徴とするメタノール燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、メタノール燃料電池に関し、特に、メタノールを燃料とし、硫酸水溶液等の酸性電解質を用いる発電システムに利用される。

〔従来の技術〕

燃料電池は、燃料及び酸化剤の反応エネルギーを直接電気エネルギーとして取り出すものである。発電効率が高く、騒音、振動も少なく、さらに、排ガスも清浄であるため、新発電方式として期待されている。特に、液体メタノールを燃料とする酸性電解質型メタノール燃料電池（以下「メタノール燃料電池」）は、常圧かつ比較的低温（約60℃）で運転され、小型化も容易であるため、原理的に可搬型電源としての適性を有する。しかし、本電池の実用化にあたっては、これらの原理的な特長を生かして、運転、保守の容易な発電システムを構築する必要がある。

従来、この問題に対しては、特開昭56-93268号に見られるが如く、燃料供給系に関する従来例が存在する。

次にメタノール燃料電池の構成及び作用について説明する。

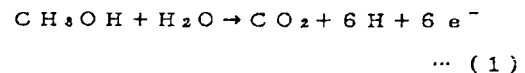
メタノール燃料電池では、アノード（燃料極）、電解質（陽イオン交換膜と硫酸）、カソード（酸

化剤）が一単位となつて、単位電池を構成し、この単位電池をセパレータを介して多数積層（単位電池の直列回路を構成）し、燃料電池スタックが構成される。この電池スタックにより所定の出力電圧を得ることができる。

セパレータは、単位電池を電氣的に接続するコネクターであるため、導電性材料で構成される。さらに、セパレータの両面には溝が設けられ、この溝と電極との間で構成された流路を通じて、アノードには燃料としてのメタノールが、カソードには酸化剤としての空気が、それぞれ供給される。アノードへのメタノールの供給は、アノライト（メタノールと硫酸及び水との混合物）をアノライトタンクからアノードへ循環させて行うものである。

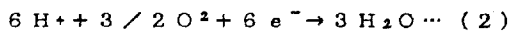
上記セパレータでは、隣接する単位電池間でのメタノールと空気との混合を防止するようになっている。

メタノール極（アノード）では、



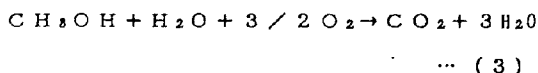
の反応が生じており、電子が過剰となつている。

逆に空気極（カソード）では、



の反応が生じており、電子が不足し、アノードとカソードを外部回路で接続すると電子の流れが生じて電力を取り出すことができる。

結局全反応は、

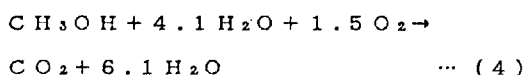


の反応が生じるものである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、実際には、反応に関与せず系外に排出される水があり、またメタノールと空気が燃焼して水を生成するため、実際の物質収支は複雑である。

メタノール燃料電池の運転条件や電池構造及び電池規模にもよるが、本発明の発明者の検討したところ、実際の物質収支は次の如くである。



すなわち、理論的にはメタノールと当量必要な水は、理論値の4.1倍も必要である。そのために、電池反応を円滑に進める上で多量の蒸留水の補給を常時しなければならない。

本発明は、かかる問題点を解決するために、電池外からの水の補給を必要としないメタノール燃料電池を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は電解質を挟持して相対向するカソード及びアノードからなる単位電池をセパレータを介して複数個積層してなる燃料電池スタックと、前記アノードにアノライトを供給するアノライト供給装置と、前記カソードに酸素含有ガスを供給するガス供給装置とからなるメタノール燃料電池において、前記カソードに供給された酸素含有ガスの排ガスが導入され、該排ガス中の水蒸気分を冷却して凝集する熱交換器と、該凝集水を前記アノライトに還流する還流装置とを備えてなることを特徴とするメタノール燃料電池である。

〔作用〕

上記本発明の構成によれば、水蒸気を多量に含む空気極からの排ガスを、熱交換器に導びいて冷却して水を回収することができる。この回収した水をアノライトタンクに循環することにより系外からの水の補給が不要となる。

〔実施例〕

次に本発明にかかるメタノール燃料電池の実施例について説明する。

第1図に一実施例の構成図を示す。第1図において、カソード及びアノードを有する電池スタック1が設けられている。アノードにはアノライトタンク2中のアノライトが、ポンプ3を介して供給される配管23が備えられている。この配管23はループ状になっており、内部をアノライトが循環するようになっている。

アノライトとはメタノール、硫酸及び水の混合物である。アノライトタンク2のアノライト液面近傍には液レベルセンサ8が設けられている。アノライトタンク2には、メタノールタンク24から、メタノールが供給されるようになっている。

ノード)に供給することにより水補給の不要化を達成できる。

この具体的な動作について説明する。

凝縮水の回収は、アノライトタンク2中に設けられた液レベルセンサ8によつて行う。すなわち、アノライトタンク中の液量が所定値にあることを液レベルセンサ8で検出する。所定値に水量がある場合は水回収を行わず、所定値以下の水量である場合には水回収を行うものである。

まず液レベルが所定値より低い場合について説明する。液レベルセンサ8からの制御信号が流路弁10及び流路弁9に送られる。流路弁9に送られる信号S₁により流路弁9が開放される。一方信号S₂により流路弁10が閉鎖されている。また、水回収を行う場合には流路弁12が閉じられ、流路弁11が開放されている。まず、ブロウ4の動きにより空気が熱交換器を介して電池スタック1内に供給される。電池スタック内を通過した空気は排ガスとなり、ガス中に多量の水蒸気を含んでいる。この多量の水蒸気を含んだ排ガスは流路

また、電池スタック1内には、配管25が設けられ、ブロウ4により、空気がカソードに供給されるようになっており、反応後は、排ガスとなって排出されるようになっている。

カソードに導く配管25は、熱交換器6内を通るようになっており、同様にカソードを出た配管も熱交換器6内を通るようになっている。

配管25の電池スタック下流側で熱交換器6の上流側には流路弁9が設けられている。また、電池スタックの上流側で熱交換器6の下流側には同様な流路弁11が設けられている。

配管25には、熱交換器6を迂回する配管26が接続されている。この配管26の配管25上流側には、流路弁12が設けられている。

流路弁9が設けられている配管25の上流側には、流路弁10を有する配管27が設けられている。

以上のように構成された本実施例にかかるメタノール燃料電池では、空気極(カソード)から排出される水蒸気から凝集水を回収し、燃料極(ア

弁10が閉じられているので、流路弁9を介して熱交換器6内を通過し排ガスとして系外に排出される。熱交換器6内においては排ガスと空気との間で熱交換が行われ、排ガス中の多量の水蒸気が凝縮水30となって熱交換器6内に成生し配管7を介してアノライトタンク2中に供給される。このようにしてアノライトタンク2中の液レベルが所定量になった場合に、凝縮水の回収を中止する。

次に、凝縮水の回収の中止における動作について説明する。液レベルセンサ8により、アノライトタンク2中のアノライト量が所定値高さまできた場合には、制御信号S₂により流路弁10が開放される一方、液レベルセンサ8からの制御信号S₁により流路弁9が閉鎖される。このような流路弁の制御を行うと、電池スタックを通過した排ガスは熱交換器6に供給されることなく流路弁10を介して排ガスが系外に排出される。この際、空気と排ガスとの間で熱交換が行われないうちに、熱交換器6内に凝縮水が生ぜず、したがってアノライトタンク中に水の供給が行われない。

以上のように流路弁の制御を行うことにより凝縮水の回収を行うことができる。この凝縮水の回収にあたっては流路弁の開閉、閉のほかには流路弁の開度の調整をすることによつて行うこともできる。すなわち、流路弁10及び流路弁9の開度を調整することにより熱交換器6中に導かれる排ガスを所定の量に調整することができる。その結果、凝縮水の量も調整できる故、アノライトタンク中のアノライト量を所定のものに調整可能である。このような弁開度の調整は次のような場合に有効である。排ガスの温度（運転状態により変化する）や熱交換器6の操作温度（冷却温度）に変動が生じ、凝縮水の生成速度が変動しても、これと無関係に必要な水を確実に回収することができる。しかも、制御方法が簡単であり、特に弁の開閉及び弁開度の調整により、複雑な機能を有する機器は不要で信頼性よく水回収を行うことができる。

前記の物質収支式からわかるように、メタノール燃料電池の電池反応にはメタノールの約4倍

イトタンク2中へ循環されるようになっている。アノライト中の水は電池スタックのアノードにおいて消費され、アノライトタンク2中の液レベルが低下することになる。前述のように本実施例ではこの液レベルの低下を液レベルセンサ8で検知し、凝縮水の回収を行うことができる。しかも、多量の水回収が必要な場合は多量の排ガスを熱交換器6へ導き、逆に少量の水しか必要のない場合には少量の排気ガスを熱交換器6へ導けばよい。

本実施例では、空気が排ガス中の熱量を奪い、空気温度が上昇することになる。したがって予熱された空気を電池スタック1内へ送ることになり、電池の保温及び温度コントロールを可能とする。また電池運転開始時には、電池スタックへ供給される空気が加熱されているために、所定運転温度を約60℃まで保温することが迅速に行える。したがってクイックスタートが可能である。

上記実施例では空気と排ガスとの間で熱交換を行っている。したがって冷却用ブロウはブロウ4一つですみ、装置のコンパクト化を図ることがで

きる。したがって可搬型をその特徴とするメタノール燃料電池においては、より適用範囲が広がることになる。なお、排ガスの熱が熱交換された空気は、温度が上がるため、電池スタックの温度が所定値以上に上昇する場合がある。このような場合には、次のような制御を行うこともできる。すなわち、電池スタック内等に温度センサーをおき、温度センサーの温度信号が一定値を超えた場合に、弁11を閉鎖し流路弁12を開放するようにする。その結果空気は弁11及び熱交換器6を通過することなくその通常の空気温度のままブロウ4を通過してカソード21内に供給される。この結果カソード内温度を冷却することができ、温度上昇に伴う電池運転上の危険を防止することができる。

前記アノライトタンク2中のアノライトはポンプ3の作用により電池スタック1を流通しアノラ

イトタンク2中へ循環されるようになっている。アノライト中の水は電池スタックのアノードにおいて消費され、アノライトタンク2中の液レベルが低下することになる。前述のように本実施例ではこの液レベルの低下を液レベルセンサ8で検知し、凝縮水の回収を行うことができる。しかも、多量の水回収が必要な場合は多量の排ガスを熱交換器6へ導き、逆に少量の水しか必要のない場合には少量の排気ガスを熱交換器6へ導けばよい。

本実施例では第1図に示すように、熱交換器6をアノライトタンク2上部に設け、凝縮水30をポンプ等の液送手段を設けることなく水頭差でアノライトタンク2に供給することができる。したがって、装置のコンパクト化及び装置の保安の容易化を達成することができる。

前述のように本実施例では、アノライトタンク2中の液レベルを検知することによつて排ガス中の水蒸気の凝縮を行い凝縮水をアノライトタンク2中へ供給するようにしている。このほかに考えられる制御としては、アノライトタンク中の硫酸濃度を検知して、排ガスと空気との間で熱交換の要否及び熱交換の程度を制御することができる。すなわちアノライトタンク中の水が多ければ硫酸濃度が低く、逆に水が少なくなれば硫酸濃度が高くなる。硫酸濃度を検知することによつて排ガスと空気との間の熱交換の制御を行うことができるものである。

次に具体的な実施例について説明する。燃料電池には、電極面積108cm²の単位電池を48枚積層した出力100ワット級のものを使用した。電池の下部にアノライトタンクを設け40ℓのアノライト(組成・メタノール1モル/ℓ、硫酸1.5モル/ℓ、残り水)をポンプで電池内の空気極に循環した。電池空気極にはブロワで空気を26ℓ/minの流速で供給した。熱交換手段にはプレート

100ワットの出力を得ているとき、アノライトへの補給に必要な水量(174g/h)を回収するのに必要な排ガスの冷却温度は約40℃であつた。すなわち、排ガスは60℃から40℃へ20℃冷却すれば必要水量が回収できた。この温度差は通常技術で比較的容易に実現できるものであることから、確実に凝縮水の供給をアノライトタンクへ行うことができるものである。

(実施例2)

上記実施例1の運転条件下で水回収量すなわち熱交換器への排ガスの供給をアノライト液レベルで制御しつつ発電を実施した。液レベルが低いときには排ガスを熱交換器に導入し、液レベルが高いときには系外へ排出するようにした。

100ワットの出力を得つつ、アノライトタンクにはメタノールのみを一定量(77g/h)補給し続けたところ、アノライトの組成は初期に調整した所定値から大きくはずれることなく、電池出力も安定して得られた。また、75ワットの出力を得つつ、メタノールの供給量を60g/hと

型熱交換を使用し、燃料電池と同一高さにし、凝縮水をアノライトタンクに導くラインを途中での水の滞留を防止すべく下り一方向で設けた。電池排ガスはバルブの切換えで熱交換器への導入と熱交換をせずに直接系外の排出のいずれかが選択できるようにした。バルブには電磁バルブを使用しアノライトタンクには、液レベルセンサを設けた。所定の液レベルのときに排ガスの直接排出が行われ、液レベルが所定のものより低い管合には熱交換器への排ガスの供給が行われるようにした。

空気極への供給空気の取り込みも、バルブ操作により直接外部空気の取り込みと熱交換を経た空気の取り込みが選択できるようにした。以上のよう構成されたメタノール燃料電池で次の具体的な操作を行った。

(実施例1)

電池運転温度を60℃±2℃に保ちつつ発電を行わせた。このようにすると、排ガスからは容易に凝縮水が得られ、しかも凝縮水はヘッド差によりスムーズにアノライトタンク2に流入した。

したときにも、アノライト組成を一定に保つことができ、安定した電池出力を得ることができた。

(実施例3)

空気極へ供給する空気が、熱交換器を経て空気極に導入されるようにバルブを操作して電池の発電をスタートした。すなわち、排ガスとの熱交換で予熱された空気が電気極へ導入されるようにして発電を立ちあげた。このとき室温(28℃)から60℃の運転定格温度まで上昇するのに要した時間は18分であつた。

一方、外気を直接空気極へ送つて同様に運転を立ちあげたところ、室温から60℃に立するまでに45分を要した。このように電池運転のクイックスタートが可能であることがわかる。

次に上記第1図に示した実施例と異なる他の実施例について説明する。第2図はその実施例の構成を示した系統図である。本実施例では、第1図の実施例と異なりガス分離膜装置5が電池スタック1から排出される排ガス流路に設けられ、しかも排ガスの熱交換器6上流側に設けられているも

のである。

次に動作について説明する。燃料電池スタック 1 からの排ガスは、ガス分離膜装置 5 に導かれる。このガス分離膜装置 5 では排ガス中の窒素及び酸素と水蒸気が選択的に分離され、前二者は装置外へ排出され水蒸気リッチとなつた気体が回収のため熱交換器 6 へ導かれる。熱交換器 6 では水蒸気分圧が高く非凝縮性ガス成分の少ない気体を冷却することになるため、わずかの温度差及び伝熱面積で所要の凝縮水を得ることができる。

なお上記第 1 図及び第 2 図の実施例において、水回収をしない排ガスでは水分は蒸気として系外へ排出されるため、その処理が不要である。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明にかかるメタノール燃料電池によれば、カソードからの排ガス中に含まれる水蒸気を冷却して凝縮水とし、この凝縮水をアノライトタンク中へ供給することができるために電池外からの水の補給を必要としない。その結果電池運転が効率よく行え、しかも電池のコン

パクト化を図ることができるものである。

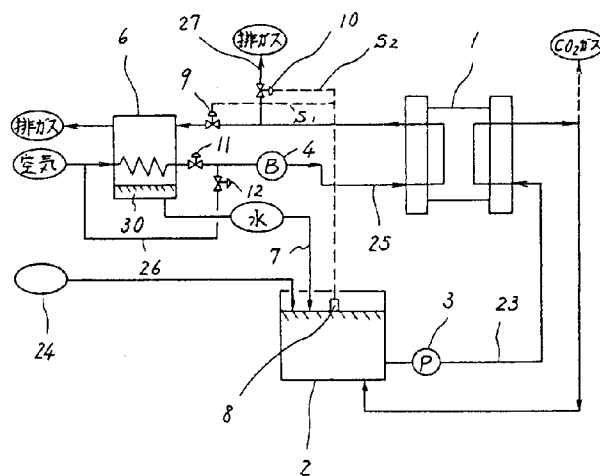
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明にかかるメタノール燃料電池の一実施例の構成を示す系統図、第 2 図は第 1 図のメタノール燃料電池にガス分離膜装置が付加された他の実施例の系統図である。

1…メタノール燃料電池スタック、2…アノライトタンク、6…熱交換器、7…凝縮水移送配管、21…カソード、22…アノード。

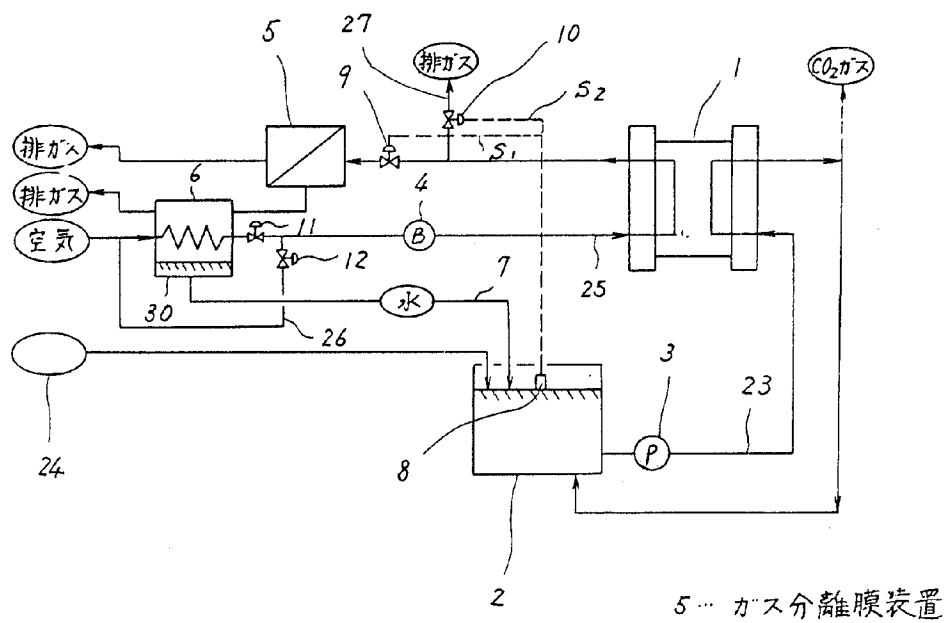
代理人 井理士 鶴沼辰之

第 1 図



1…メタノール燃料電池スタック
2…アノライトタンク
6…熱交換器
7…凝縮水移送配管

第 2 図



第1頁の続き

⑦発 明 者 小 池 清 二 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-076264

(43)Date of publication of application : 06.04.1988

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 61-221211

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 18.09.1986

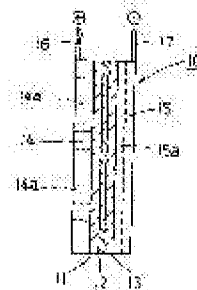
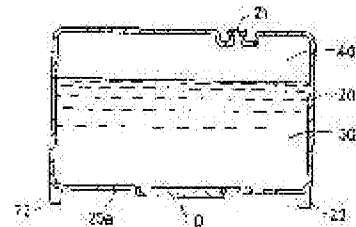
(72)Inventor : MOCHIZUKI MASAJI
KONO TADASHI
YOSHIKAWA HIROKAZU
KITAGAWA SATOSHI

(54) ORDINARY TEMPERATURE TYPE ACID METHANOL FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To secure such an ordinary temperature type acid methanol fuel cell that is large in discharge capacity, by attaching a cell element to the bottom of a fuel tank or in and around this bottom part, and making a negative electrode so as not to be exposed on a fuel level even if fuel goes down.

CONSTITUTION: A cell element 10 is attached to a bottom part 20a of a fuel tank 20, while a positive electrode 11 contacts with air at the outside of this fuel tank 20, and a negative electrode 13 comes into contact with fuel 30 inside the fuel tank 20. This fuel tank 20 is one that is, for example, molded by polypropylene, and the fuel 30 is made up of a mixture of methanol and water. A filling plug 21 for fuel combines a role as a discharge plug for carbon dioxide to be formed by the negative electrode 13, and a gas-liquid separate film is stuck to a hole part of the plug, whereby gas is passed through but liquid drops are designed so as not to be discharge to the outside of the tank. If the fuel goes down due to discharge, the negative electrode 13 is made so as not to be exposed on a fuel level, so that self-consumption of methanol at the exposed art of the negative electrode and methanol by direct reaction of oxygen is thus preventable, and in consequence, any drop in the utilization factor of the methanol is prevented from occurring, thus a large capacity methanol fuel cell is securable.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-76264

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月6日

H 01 M 8/02
8/10

E-7623-5H
7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 常温型酸性メタノール燃料電池

⑯ 特 願 昭61-221211

⑰ 出 願 昭61(1986)9月18日

⑱ 発 明 者 望 月 正 司 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
⑲ 発 明 者 河 野 正 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
⑳ 発 明 者 吉 川 博 和 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
㉑ 発 明 者 北 川 聡 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
㉒ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
㉓ 代 理 人 弁理士 三 輪 鉄 雄

明 細 書

1. 発明の名称

常温型酸性メタノール燃料電池

2. 特許請求の範囲

(1) 空気極としての正極と、メタノール極としての負極と、酸性電解質を備えた電極素子を、燃料槽の底部または底部近傍に、上記正極が燃料槽外部の空気と接触し、負極が燃料槽内部の燃料と接触し得るようにして、取り付けたことを特徴とする常温型酸性メタノール燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

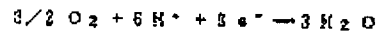
本発明は常温型酸性メタノール燃料電池に関する。

(従来の技術)

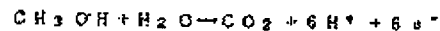
酸性電解質を用いる常温型酸性メタノール燃料電池では、正極、負極ともに一般に白金系触媒が用いられ、正極は空気中の酸素を、負極はメタノール(CH_3OH)と水との混合物を反応物質としており、正極は空気極、負極はメタノール極と

呼ばれている。そして、その放電反応は、

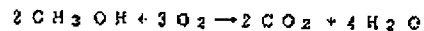
正極では



負極では



であり、電池全体としては、下記に示すような反応になる。



そして、上記放電反応の結果、正極では水が生成し、負極では炭酸ガスが発生する。

ところで、燃料電池では、その燃料および酸化剤を連続補給であるという特性を生かして、主として大型の連続補給型電池がその研究対象となっており、メタノール燃料電池においてもその流れにそって、従来は例えば特開昭58-20327号公報や特開昭60-165062号公報などに示されるように大型の連続補給型電池について研究がなされてきたが、最近では高容量化が達成できるという特性を生かして携帯可能な小型のメタノール燃料電池も要望されるようになってきた。

そこで、本発明者は、そのような要望に応えるべく、携帯可能な小型のメタノール燃料電池の開発に着手したが、携帯可能な電池では、必要なメタノール燃料を携帯可能な燃料槽に入れなければならないという制約がある。そのため、第11図に示すように、燃料30は携帯可能な一定容積の燃料槽20に入れられ、正極、負極、電解質などを備えた電池素子10は、当初、取付けが容易なことや、正極が燃料槽20外部の空気と接触しやすいこと、さらには体積効率を大きくとりうるということなどから、燃料槽20の側面に取り付けられていた。

ところが、上記のように電池素子10を燃料槽20の側面に取り付けた場合、放電が進行すると共に、燃料量が減少し、第12図に示すように燃料30の液面が低下して、電池素子10上部が燃料液面より上に、つまり電極上部が燃料液面より上側に露出するようになる。

特に負極、つまりメタノール極の触媒面が燃料の液面上に露出した場合、負極の触媒上でメタノールと燃料槽外部から侵入してきた空気中の酸素

(燃料槽に設けられた燃料注入用酸素酸ガス排出用の腔を通して燃料槽の外部から燃料槽内の上部空間に空気が侵入してくる)とが直接反応し、メタノールの自己消費が生じて電気化学的反應に利用できなくなる。その結果、燃料槽内に注入したメタノール量に対して放電可能なメタノール量が少なくなつて、メタノールの放電利用率が低下し、電池の放電容量が小さくなる。

(発明が解決しようとする問題点)

この発明は、上記従来製品が持っていた負極が燃料液面上部に露出して放電利用率の低下を引き起こしていたという問題点を解決し、放電容量の大きい常温型酸性メタノール燃料電池を提供することを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、電池素子を燃料槽の底部または底部近傍に取り付けることによって、燃料が減少しても負極が燃料液面上に露出しないようにして、上記目的を達成したものである。

すなわち、メタノールの放電利用率が低下する

原因は、燃料液面上に露出した負極の白金系触媒上で燃料槽外部から侵入してきた空気中の酸素とメタノールとが直接反応して、メタノールが自己消費し、電気化学的反應、つまり放電反応に利用されなくなるためである。そこで、本発明では、電池素子を燃料槽の底部または底部近傍に取り付けることによって、燃料が減少しても、負極が燃料液面上に露出しないようにしたものである。

特に、電池素子を燃料槽の底部に取り付ける場合には、燃料が使いつくされるまで、負極が燃料液面上に露出しないので、電池素子を燃料槽の底部に取り付けるのが好ましい。また、放電反応により生成する炭酸ガスや水の排出が容易ように、燃料槽の底部を後記の第3実施例および第4実施例に示すように斜めにし、電池素子が燃料槽の底部で、かつ斜めに取り付けられるようにするのが好ましい。

(実施例)

つぎに、本発明の実施例を図面に基いて説明する。

第1図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の第1実施例を示す概略断面図であり、第2図は常温型酸性メタノール燃料電池の電池素子を示す概略部分断面図で、第3図は上記第2図に示す電池素子の負極側の集電体の斜視図である。

まず、第2図に基づき電池素子について説明すると、11は空気極としての正極であり、この正極11は活性炭炭繊維不織布を基体とし、これに触媒としての白金黒をカーボンと混合したテフロン(商品名)ディスパージョンで練って塗布し、乾燥後、テフロンディスパージョンを焼結して作製したものである。12は電解質層で、この電解質層12は両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成した陽イオン交換膜からなり、上記陽イオン交換膜はセパレータとしての役割も兼ねている。13は負極で、この負極13は活性炭炭繊維不織布を基体とし、これに触媒としての白金-パルチニウム黒をカーボンと混合したテフロンディスパージョンで練って塗布し、乾燥後、テフロンディスパージョンを焼結して作製したものである。14は正極側

の集電体で、この正極側の集電体14はカーボン板よりなり、正極11に接する部分は集電および強度上許容される限りくり抜いて空洞14aを形成し、正極11ができる限り広い面積で空気に接触できるようにしている。15は負極側の集電体で、この負極側の集電体15はカーボン板よりなり、第3図に示すように平行な溝15aを多数設け、その溝15a側を負極13に押し付けている。この負極側の集電体15における溝15aは負極13の反応面へ燃料を供給すると共に、放電により負極13で生成する炭酸ガスが抜け出しやすくするためのものである。そして、16は正極側の導線、17は負極側の導線である。

つぎに電池について説明する。第1図は本発明電池の第1実施例を示す概略断面図である。図中、10は前記の電池素子で、この第1図をはじめ、電池を示す各図において、電池素子10は簡略化のため詳細を示さず、全体を概略的に示している。20は燃料槽であり、電池素子10はこの燃料槽20の底部20aに取り付けられている。そして、上記取り

付けにあたって、電池素子10は、概略的に示している図線上、図示していないが、正極11が燃料槽20外部の空気に接触し、負極13が燃料槽20内部の燃料30と接触し得るように燃料槽20に取り付けられる。燃料槽20は例えばポリプロピレンで成形されたものであり、燃料30はメタノールと水との混合物からなるものである。21は燃料の注入管で、この注入管21は、負極13で生成する炭酸ガスの排出管としての役割も兼ねており、管の穴部分に気液分離膜をはりつけ、ガスは通すが液滴は槽外に排出しないようにしている。22は燃料槽20の上部で、40は上部空間であり、この空間40は主にメタノール蒸気、水蒸気および電池反応により発生した炭酸ガスで満たされていると思われるが、雰囲気温度変化などにより、前記管21を通して燃料槽20の外部から空気が侵入し、この上部空間にたまって、前記のようなメタノールの自己消費を起こさせることになる。

第4図は第1図に示した本発明の第1実施例の電池と第11図に示すように電池素子10を燃料槽20

の側面に取り付けた対照例の電池の放電特性を示す図である。前電池における電池素子10は面積10cm²の同一構造からなり、燃料槽20には両者ともメタノール濃度が10容量%のメタノール水溶液を燃料として500ml注入した。燃料槽20の内容積は1000mlであり、したがって対照例の電池では電池素子10の上部、つまり負極上部が燃料液面上に露出しており、わざと燃料液面が低下したときの状態、つまり第12図に示す状態になっている。

第4図の曲線Aは、対照例の電池を20℃、150mAで連続放電したときの放電特性を示すものであり、この曲線Aで示すように、電池素子を燃料槽の側面に取り付けた対照例の電池は、放電に伴って電圧が低下し、放電時間が400時間を超える頃には、大きな電圧降下を生じた。これは、露出した負極上でメタノールが自己消費したためであると考えられる。曲線Bは本発明の第1実施例の電池を20℃、150mAで連続放電したときの放電特性を示すものであるが、この曲線Bで示すように、本発明の第1実施例の電池は放電時間が1600

時間を超えても大きな放電電圧の低下が生じず、この電池では燃料がなくなるまで安定した放電電圧が維持され、燃料槽を大きくすれば、大容量の電池が得られることが明らかになった。

第5図は本発明の常温型炭性メタノール燃料電池の第2実施例を示す概略断面図である。この第2実施例においては、燃料槽20の底部20aがすりばち状（ただし、向きみ目は入れていない）になっていて電池素子10がその底下部に取り付けられており、そのため、燃料がより一層完全になくなるまで負極が燃料液面上に露出することがなく、安定した放電電圧が維持される。

第6図は本発明の常温型炭性メタノール燃料電池の第3実施例の概略断面図である。この第3実施例においては、燃料槽20の底部20aが、水平面に対して約15度傾いており、電池素子10はその傾斜した底部20aに取り付けられている。

このような第3実施例では、前記第1実施例の場合と同様に、燃料槽20内の燃料30が放電により減少しても、燃料30がほぼ完全になくなるまで、

負極が燃料液面に露出することがなく、メタノールの自己燃焼を防止することができるが、それに加えて、さらに次のような利点もある。すなわち、電池素子10が初めに取り付けられているため、負極13で生成する炭酸ガスが負極側の無電極15の溝15a（第3図参照）に陥って良くなり、また、この炭酸ガスの泡の移動によって燃料の対流が生じ、負極13近傍の燃料の拡散が促進され分極が小さくなる。また、前述した第1実施例の場合と同様に、正極において発生した水がよく排除され、正極表面を濡らすのが少なくなり、放電反応がスムーズに進行する。つまり、放電反応の結果、正極で水が生成するが、この水は温度が高いと蒸気にならず、第11図に示すように電池素子10が燃料槽20の側面に取り付けられている電池では、水滴となって正極表面を伝って落下する。このとき正極表面の僅かな凹凸部分にたまって正極の無電極表面を濡らして覆う。そのため、有効な電極面積が減少して電圧の低下を招くことになる。ところが、この第3実施例や前記第1～2実施例のように、

電池素子10が燃料槽20の底部20aに取り付けられていると、水滴は直接落下するので、正極表面を濡らして電極面積の低下を招くようなことはない。

このように燃料槽20の底部20aを傾け、電池素子10を傾斜させて取り付けの場合、燃料槽底部20aの傾斜角度が小さいほど、負極が燃料液面上に露出するまでに使える燃料量が多くなり、傾斜角度が大きいほど発生する炭酸ガスのぬけとそれに伴う燃料の対流による拡散効果が大きくなる。この両者の兼ね合いをみると、傾斜角度は10～30度が好ましい。

第7図は上記本発明の第3実施例の電池と第11図に示すように電池素子10を燃料槽20の側面に取り付けた対照例の電池（ただし、この対照例の電池は注入燃料量（両電池とも500ml）の關係により第12図に示すように電池素子10の上部、つまり負極上部が燃料液面上に露出した状態になっている）を20で、150mAで連続放電させたときの放電特性を示す図である。第7図において、曲線bは本発明の第3実施例の電池の放電特性を示し、

曲線aは前記第4図と同様に対照例の電池の放電特性を示している。

曲線bで示すように、この第3実施例の電池も前記第1実施例の電池同様に、放電時間が1000時間を超えても大きな放電電圧の低下が生じず、安定した放電電圧を維持することができた。

第8図は本発明の常温型酸性メタノール電池の第4実施例を示す断面図であり、この第4実施例の電池は前記第3実施例の電池を一部変更したものである。つまり、この第4実施例では、燃料槽20への電池素子10の取付部が、第3実施例の電池では燃料槽20の底部20aが一様に傾斜していたのに対し、この第4実施例の電池では燃料槽20の底部20aの一部が傾斜しており、その傾斜した部分に電池素子10が取り付けられている。この第4実施例の電池においても、前述の第3実施例の電池と同様の効果が表れることはもちろんであるが、第3実施例の電池より燃料がより少なくなるまで負極が燃料液面上に露出することがなく、安定した放電電圧をより長く維持することができ

る。

第9図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の第5実施例の概略斜視図である。この第5実施例の電池においては、電池素子10は高さの低い長方形に作製され、燃料槽20の底部20a近傍の側面に取り付けられている。電池素子10の取付位置の最高部は燃料槽20の高さの1/3のところである。このように、この第5実施例においては、電池素子10の形状および電池素子10の取付位置が前記第1実施例などとは異なっているが、この場合においても、第1実施例などと同様に、放電により燃料液面が低下しても、電池素子10の負極が燃料液面上に露出することが少なく、メタノールの自己燃焼が防止される。これはすべてのメタノールが消費されても水の量だけで燃料槽の高さの1/3のところより高いために、液面が燃料槽の高さの1/3以下になることが少ないからである。

このような本発明の第5実施例の電池においても、メタノールの自己燃焼を防止する効果が發揮されることを第10図により説明する。

第10図は上記第9図に示す本発明の第5実施例の電池と第11図に示す対照例の電池（ただし、この対照例の電池は注入燃料量の関係により第12図に示すように電池素子10の上部、つまり負極上部が燃料液面上に露出した状態になっている）を20で、10mA/cm²で連続放電させたときの放電特性を示す図である。

曲線cは本発明の第5実施例の電池の放電特性を示し、曲線dは前記第4図などと同様に対照例の電池の放電特性を示しているが、曲線cに示されるように、本発明の第5実施例の電池においても、放電時間が500時間を超えても大きな放電電圧の低下がなく、安定した放電電圧が維持されており、曲線dで示される対照例の電池に比べて、メタノールの自己消費が防止され、大容量の電池が得られることを示している。

（発明の効果）

以上説明したように、本発明では電池素子を燃料槽の底部または底部近傍に取り付けることによって、放電により燃料が減少しても、負極が燃料

液面上に露出しないようにして、負極の露出部分でのメタノールと酸素の直接反応によるメタノールの自己消費を防止することができた。その結果、メタノールの放電利用率の低下が防止され、大容量のメタノール燃料電池を得ることができるようになった。

（図面の簡単な説明）

第1図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の第1実施例を示す概略断面図である。第2図は常温型酸性メタノール燃料電池の電池素子を示す概略部分断面図、第3図は第2図に示す電池素子の負極側の放電体の斜視図である。第4図は本発明の第1実施例の電池と対照例の電池の放電特性を示す図である。第5図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の第2実施例を示す概略断面図であり、第6図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の第3実施例を示す概略断面図である。第7図は本発明の第3実施例の電池と対照例の電池の放電特性を示す図である。第8図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の第4実施例

を示す概略断面図であり、第9図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の第5実施例を示す概略斜視図である。第10図は本発明の第5実施例の電池と対照例の電池の放電特性を示す図である。第11図は対照例の常温型酸性メタノール燃料電池を示す概略断面図である。第12図は第11図に示す対照例の電池の燃料が減少した状態を示す概略断面図である。

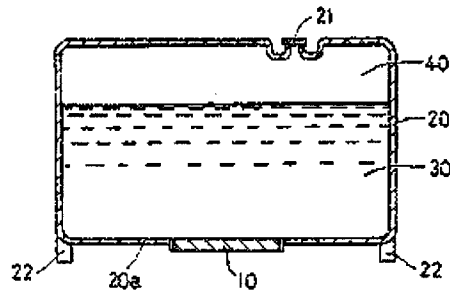
10…電池素子、 11…正極、 12…電解質層、
13…負極、 20…燃料槽、 20a…底部、
20…燃料

特許出願人 日立マクセル株式会社

代理人 弁理士 三 輪 謙 雄

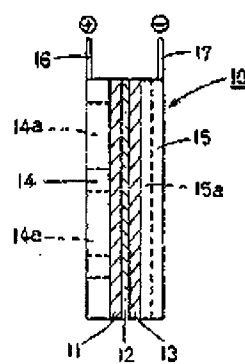


第 1 圖

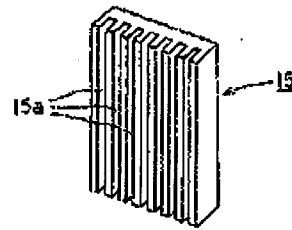


- 10 ... 電池素子
- 11 ... 正極
- 12 ... 電解質層
- 13 ... 負極
- 20 ... 燃料層
- 20a ... 底部
- 30 ... 燃料

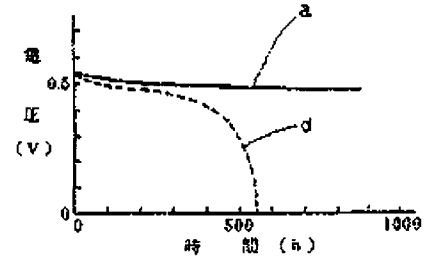
第 2 圖



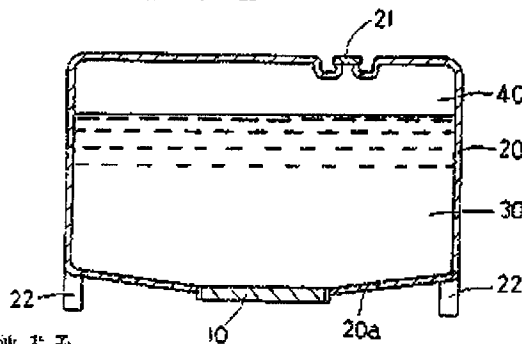
第 3 圖



第 4 圖

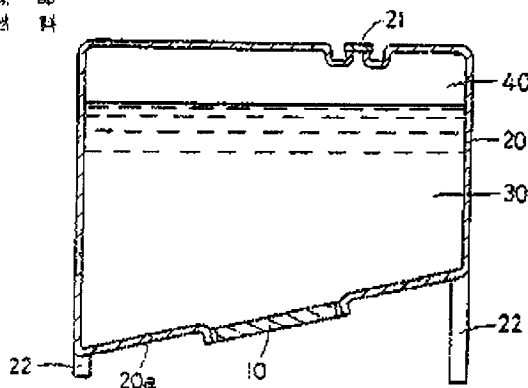


第 5 圖

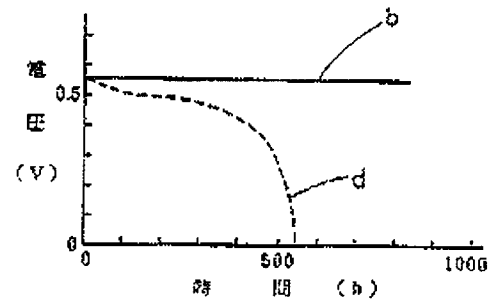


- 10 ... 電池素子
- 20 ... 燃料層
- 20a ... 底部
- 30 ... 燃料

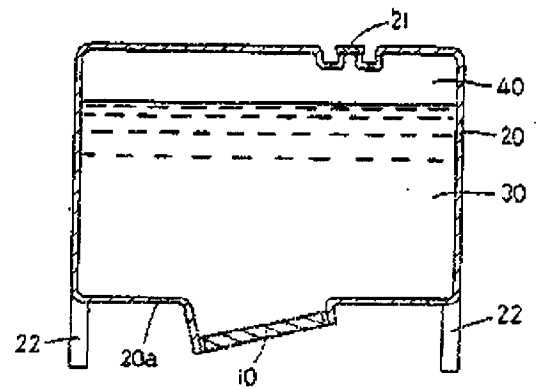
第 6 圖



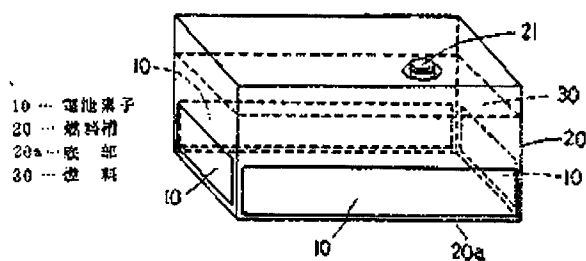
第 7 圖



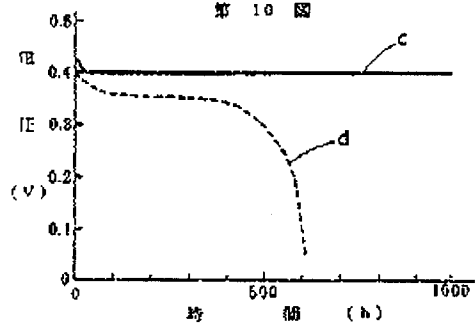
第 8 圖



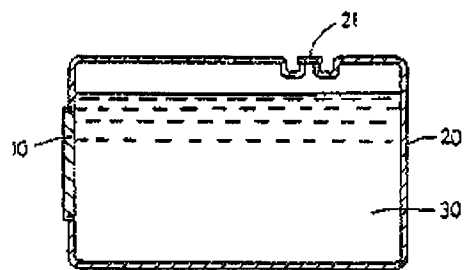
第 9 図



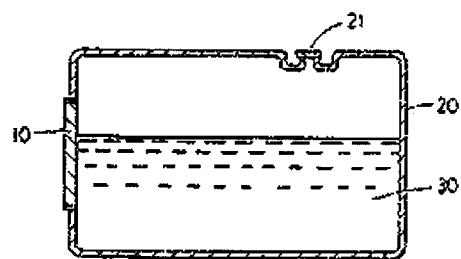
第 10 図



第 11 図



第 12 図



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-076269

(43)Date of publication of application : 06.04.1988

(51)Int.Cl.

H01M 8/24

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 61-221213

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 18.09.1986

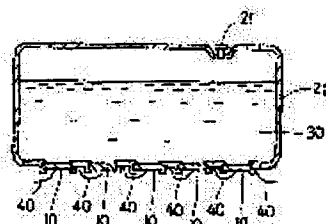
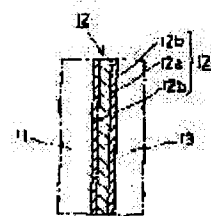
(72)Inventor : MOCHIZUKI MASAJI
KONO TADASHI
YOSHIKAWA HIROKAZU
KITAGAWA SATOSHI
TSUKUI TSUTOMU
SHIMIZU TOSHIO

(54) ROOM TEMPERATURE TYPE ACID METHANOL FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To ensure ion conductivity between a positive electrode and a negative electrode and to obtain high voltage by using a composite film obtained by arranging polystyrene sulfonic acid graft polymer films on both sides of a cation exchange film as an electrolyte, and connecting unit cells in series.

CONSTITUTION: An electrolyte layer 12 is formed with a composite film 12c obtained by arranging polyester sulfonic acid graft polymer films 12b on both sides of a cation exchange film 12a. The polystyrene sulfonic acid graft polymer film 12b and the cation exchange film 12a are insoluble against fuel 30. A plurality of unit cells each of which has the electrolyte layer 12 are mounted in one fuel bath 20. The unit cells 10 connected in series generate no short circuit caused by electrolyte and no voltage drop. Therefore, high voltage methanol fuel cell can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑬ 公開特許公報(A) 昭63-76269

⑭ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑮ 公開 昭和63年(1988)4月6日

H 01 M 8/24
8/02
8/10Z-7623-5H
E-7623-5H
7623-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑯ 発明の名称 常温型酸性メタノール燃料電池

⑰ 特 願 昭61-221213

⑱ 出 願 昭61(1986)9月18日

⑲ 発 明 者 望 月 正 司 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内⑲ 発 明 者 河 野 正 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内⑲ 発 明 者 吉 川 博 和 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内⑲ 発 明 者 北 川 聡 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内

⑳ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

㉑ 代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

常温型酸性メタノール燃料電池

2. 特許請求の範囲

(1) 空気極としての正極と、メタノール極としての負極と、上記正極と負極との間に配置する電解質層とを備えた電池素子を、燃料槽に正極が燃料槽外部の空気に接触し、負極が燃料槽内部の燃料と接触し得るように取り付けたる常温型酸性メタノール燃料電池であって、電解質として陽イオン交換膜の両面に燃料に対して不溶性のポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成してなる複合膜を用い、電池素子を同一の燃料槽に対して複数個取り付け、該複数個の電池素子を直列に接続したことを特徴とする常温型酸性メタノール燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

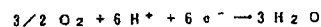
(産業上の利用分野)

本発明は常温型酸性メタノール燃料電池に関する。

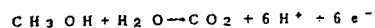
〔従来の技術〕

常温型酸性メタノール燃料電池においては、正極、負極ともに一般に白金系触媒が用いられ、正極は空気中の酸素を、負極はメタノール(CH_3OH)と水との混合物を反応物質としており、正極は空気極、負極はメタノール極と呼ばれている。そして、その放電反応は、

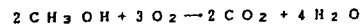
正極では



負極では



であり、電池全体としては、下記に示す通りである。



そして、上記放電反応の結果、正極では水が発生し、負極では炭酸ガスが発生する。

ところで、このような常温型酸性メタノール燃料電池においては、電解質として従来は硫酸またはリン酸が用いられ、これらを燃料(メタノールと水の混合液)の中に溶解していた(例えば、特

特開昭63-76269(2)

開昭61-107666号公報)。

しかし、このように電解質が燃料中に溶解していると、高電圧を取り出すべく、同一の燃料槽に対して2個以上の電池素子を取り付け、それらの電池素子間を直列に接続すると、電池素子間に液絡現象が生じ、放電電圧が液絡が生じないと仮定した場合に比べて低くなるという問題がある。そのため、電圧低下の生じない電池を得るには、燃料を共通にしない構造をとるか、あるいは液抵抗が大きくなるような構造をとる必要があり、電池のコストが高くなる欠点があった。また、硫酸、リン酸などは一般に腐食性であり、電池構成部材に耐食性の大きい材料を用いる必要があると共に、安全性を確保する上から漏液の生じない構造にする必要があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は電解質を燃料に対して不溶化することによって、燃料への電解質の溶解を事実上なくし、複数個の電池素子を同一の燃料槽に取り付け、電池素子間に液絡が生じないようにし、か

つ電解質の柔軟性を利用して、正極、負極間のイオン伝導性を確保して、1個の燃料槽でも高電圧を取り出し得る常温型酸性メタノール燃料電池を提供したものである。

すなわち、本発明では、陽イオン交換膜の両面に燃料に対して不溶性でかつプロトン伝導性を有するゲル状のポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成して、これを電解質層として正極と負極との間に配置することにより、電解質の不溶化を達成し、電池素子を同一の燃料槽に対して複数個取り付けても液絡による電圧低下が生じないようにして、高電圧を取り出し得るようにしたものである。そして、上記ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜がゲル状であることを利用して、正極と陽イオン交換膜との間および陽イオン交換膜と負極との間を上記ゲル状のグラフト重合膜で隙間なく埋め、グラフト重合膜を電極に密着させることによって、電解質を不溶化しても、電極間のイオン伝導を十分に確保できるようにしたのである。

本発明において、陽イオン交換膜としては、例えば、ポリスチレンからなる長鎖の重合体にジビニルベンゼンによって架橋を行い三次元網目状とし、酸性型とするために濃硫酸処理を行ってスルホン基を導入した高分子材料で作製されたものが用いられる。これらはその分子構造中にポリスチレン基を有するので、該陽イオン交換膜を基体にしてスチレンスルホン酸をグラフト重合させることができ、陽イオン交換膜を基体としてその両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成することができる。

(実施例)

つぎに本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

第1～2図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の一実施例における電池素子を示すもので、第1図はその要部拡大断面図、第2図は全体の部分断面図である。第3図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の一例を示す概略断面図である。

まず、第2図に基づき電池素子について説明す

ると、11は空気極としての正極、12は電解質層、13は負極、14は正極側の集電体、15は負極側の集電体、16は正極側の導線、17は負極側の導線である。

正極11は活性炭繊維不織布を基体とし、これに触媒としての白金黒をカーボンと混合しテフロン(商品名)ディスパージョンで練って塗布し、乾燥後、テフロンディスパージョンを焼結して作製したものである。電解質層12は、第1図に示すように、陽イオン交換膜12aの両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bを形成してなる複合膜12cからなり、ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bにプロトン伝導性を持たすために、ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bを形成後、約3 mol/lの硫酸に浸漬して、グラフト重合膜12bのスルホン酸基の Na^+ を H^+ に置き換えている。なお、本実施例で用いられた陽イオン交換膜はポリスチレンスルホン酸系のもので、厚さは約0.5mmであり、上記陽イオン交換膜12aに形成されたグラフト重合膜12bは両面とも

特開昭63-76269 (3)

に厚さ約 0.2mmである。負極13は活性炭繊維不織布を基体とし、これに触媒としての白金-ルテニウム黒をカーボンと混合しテフロンディスバージョンで練って塗布し、乾燥後、テフロンディスバージョンを焼結して作製したものである。正極側の集電体14は、カーボン板または金属板よりなり、正極11に接する部分は集電および強度上許容される限りくり抜いて空洞14aを形成し、正極11ができる限り広い面積で空気と接触できるようにしている。また、負極側の集電体15は、カーボン板よりなり、その負極13と接触する側の面は平行な溝15aを多数設け、負極13の反応面への燃料の供給を容易にすると共に負極13で生成する炭酸ガスが抜け出しやすくしている。

電池は第3図に示すように、上記電池素子を1個の燃料槽に対して複数個取り付け、それらの電池素子間を直列に接続したものである。図中、10は電池素子であり、この第3図をはじめ、電池を示す各図においては、電池素子10は簡略化のため詳細は示さず、全体を概略的に示している。20は

燃料槽であり、この燃料槽20は例えばポリプロピレンで成形されたものである。21は燃料の注入栓で、負極13で生成する炭酸ガスの排出栓としての役割も兼ねており、栓の穴部分に気液分離膜をはり付け、ガスは通すが液滴は槽外に排出しないようにしている。30は燃料であり、この燃料30はメタノールを水で希釈したものである。そして、電池素子10の取り付けにあたっては、正極11が燃料槽20外部の空気と接触し、負極13が燃料槽20内部の燃料30に接触するようにしている。また、図中の40は電池素子10間を直列に接続する導線であり、この導線40は第2図に示す電池素子10の正極側の導線16とそれに隣接する電池素子10の負極側の導線17とを接続したものである。

電解質層12を構成する複合膜12c、つまり陽イオン交換膜12aの両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bを形成した複合膜12cは、ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12b、陽イオン交換膜12aとも燃料に対して不溶性なので、この電解質層12を有する電池素子を1個の燃料槽

に対して複数個取り付け、それらの電池素子を直列に接続しても、電池素子間に液漏が生じず、したがって電圧低下がなく、高電圧を取り出し得るメタノール燃料電池を得ることができる。

また、陽イオン交換膜の両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成した複合膜は、電池素子に組み込み、その電池素子を燃料槽に取り付け、締め付けると、グラフト重合膜がゲル状で柔軟性を有するので、グラフト重合膜が必要変形して、正極と陽イオン交換膜との隙間および陽イオン交換膜と負極との隙間をほとんど埋める。そして、燃料槽内に燃料が注入され、燃料中の水がグラフト重合膜まで拡散してくると、グラフト重合膜は水を吸収して膨潤し、それによって正極や負極との間に残っている隙間が完全に埋まるようになる。

第4図は陽イオン交換膜の両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成するためのグラフト重合に使用された装置の概略を示す図である。

グラフト重合膜の形成は、次に示すように行わ

れる。グラフト重合液はスチレンスルホン酸ナトリウム 100重量部と架橋剤としてノナエチレングリコールジメタクリレート33.3重量部を含んだ水溶液に重合促進剤として過硫酸アンモニウムを加えて調整される。このグラフト重合液50の入った容器51をヒータ52で約40℃に加熱し、この容器51に表面が平滑で傷のないガラス板53を入れ、ついで陽イオン交換膜12aを気泡が残らないように注意しながら重合液に浸し、陽イオン交換膜12aの両面を重合液50で濡らして、ガラス板53上に置く。そして、その上に同様なガラス板54を置く。こうすることによって、陽イオン交換膜12aの両面にグラフト重合液50が薄い層状に残る。液温度を60℃に上げ2時間加熱を続けると陽イオン交換膜12a上でグラフト重合が起こり、第1図に示すような陽イオン交換膜12aとポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bが一体となった複合膜12cが形成される。このグラフト重合膜12bの膜厚は重合時に陽イオン交換膜12aとガラス板53、54との間に残ったグラフト重合液の厚さに等しい。グラ

特開昭63-76269 (4)

フト重合後、ゲル状に重合化した重合液を機械的に割り、ガラス板53、54間に挟まれた陽イオン交換膜12aとポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜とが一体になった複合膜を取り出す。ついで、この膜を約3 mol/lの硫酸に浸漬してグラフト重合膜中のスルホン基のナトリウムイオンをプロトンに置き換え、プロトン伝導性にし、それを電解質層12として第2図のように正極11と負極13との間に配置する。

第5図は、燃料槽への電池素子の取り付け状態の詳細を示す図である。

この第5図に基づいて電池素子10の燃料槽20への取り付けを説明すると、燃料槽20の底部20aには穴20bがあけられており、電池素子10はこの穴20bによって燃料槽20内部の燃料30と負極13とが接触し得るように燃料槽20に取り付けられる。具体的には、燃料槽20の底部20a外面と電池素子10の負極側の集電体15の間接部との間にリング状のゴムパッキング60が介在するようにし、また正極側の集電体14の間接部と押え部材61の部材61b内

面との間にもリング状のゴムパッキング62が介在するようにし、ネジ63で押え部材61を燃料槽20の底部20aに取り付ける。なお、このようなネジ止めが可能ないように押え部材61の本体部分61aと燃料槽20の底部20aにはネジ穴が設けられている。このようなネジ止めによる締め付けによって、前述のように、ゲル状のポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜12bは変形して正極11および負極13に密着して隙間を埋め、プロトンの移動を良好にする。

第6図および第7図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の他の例を示すもので、第6図は角形の燃料槽20の側面下部に多数の電池素子10を取り付け、それらを直列に接続した状態を示す概略斜視図であり、第7図は円筒形の燃料槽20の側面下部に多数の電池素子10を取り付け、それらを直列に接続した状態を示す概略斜視図である。

つぎの第1表は、第3図、第6図および第7図に示した電池構造で、それぞれ1個の燃料槽に対して10個の電池素子を取り付け、それらの電池素

子間を直列に接続したときの電池電圧を示すものである。第3図に示す構造の電池を第1実施例、第6図に示す構造の電池を第2実施例、第7図に示す構造の電池を第3実施例とする。

第 1 表

電 池	電池構造	電 圧 (V) 60℃、1.0 mA/cm ²
第1実施例	第3図	6.15
第2実施例	第6図	5.97
第3実施例	第7図	5.83
電池素子が1個の電池		0.63

第1表に示すように、10個の電池素子を1個の燃料槽に取り付けた本発明の第1実施例、第2実施例、第3実施例の電池の電圧は、燃料槽に1個

の電池素子を取り付けた電池の電圧を10倍にした値に比べて僅かに低い。この僅かな差は、直列接続した導線などの抵抗による電圧降下の総和と考えられ、液路による電圧降下はほとんどないものと考えられる。なお、例えば第3図のような構造で、10個の電池素子を取り付け、電解質として3 mol/lの硫酸を入れた電池では、液路によって電圧が2.5~4.9 Vと変動し、かつ電圧そのものも小さかった。

以上の結果より明らかなように、本発明では、液路による電圧低下のおそれがないため、同一の燃料槽に複数個の電池素子を取り付け、これを直列に接続して用いることができるようになった。したがって、直列に接続する電池素子の各々に1つずつ専用の燃料槽を準備したり、液路の影響を小さくするため実効液間距離を長くする電池構造、つまり大きな燃料槽を備える電池構造をとる必要がなくなったため、複数個の電池素子を直列に接続して高電圧を取り出すにあたって、若しくコストの低減を図ることができるようになった。

特開昭63-76269(5)

(発明の効果)

以上説明したように、本発明では、陽イオン交換膜の両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成した複合膜を電解質として用いることによって、電解質の燃料に対する不溶性化を達成し、電極間の良好なイオン伝導性を確保しつつ、液結が生じないようにし、同一の燃料槽に複数個の電池素子を取り付け、それらの電池素子間を直列に接続することにより、液結による電圧低下がなく、高電圧を取り出し得るメタノール燃料電池を提供することができ、高電圧の取り出しに際して、著しいコスト低減を実現することができた。

4. 図面の簡単な説明

第1～2図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池における電池素子の一例を示すもので、第1図はその要部拡大断面図、第2図は全体の部分断面図である。第3図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の一例を示す概略断面図である。第4図は陽イオン交換膜の両面にポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜を形成するためのグラフ

ト重合にあたって使用された装置の概略断面図である。第5図は燃料槽への電池素子の取付部を示す要部詳細断面図である。第6図および第7図は本発明の常温型酸性メタノール燃料電池の他の例を示す概略斜視図である。

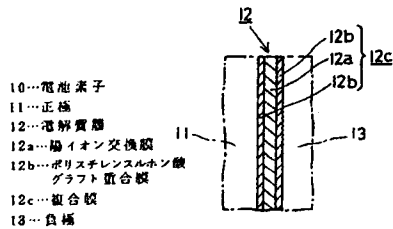
10…電池素子、 11…正極、 12…電解質層、
12a…陽イオン交換膜、 12b…ポリスチレンスルホン酸グラフト重合膜、 12c…複合膜、
13…負極、 20…燃料槽、 30…燃料、
40…導線

特許出願人 日立マクセル株式会社

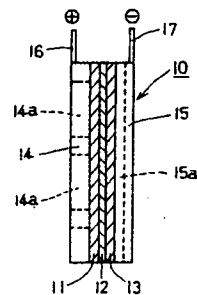
代理人 弁理士 三輪 敏雄



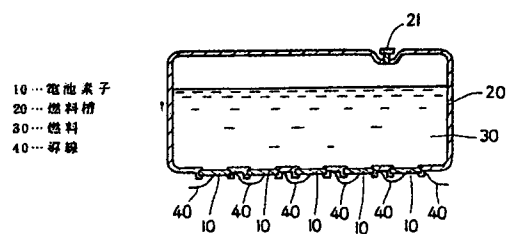
第 1 図



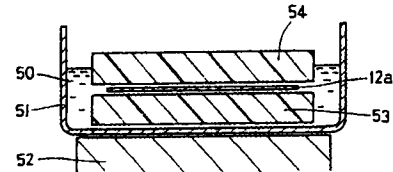
第 2 図



第 3 図



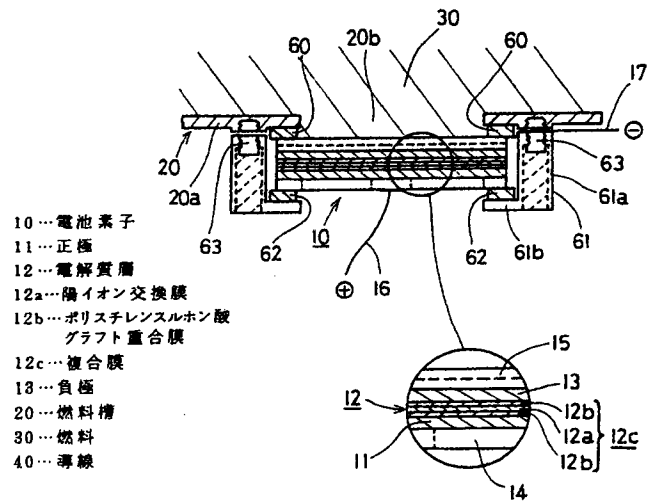
第 4 図



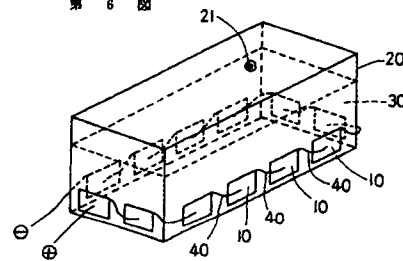
12a…陽イオン交換膜

特開昭63-76269 (6)

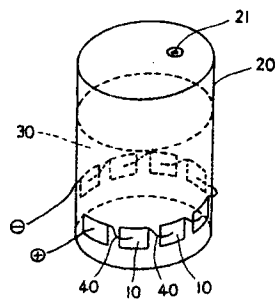
第 5 図



第 6 図



第 7 図



特開昭63-76269(7)

第1頁の続き

②発明者	津久井 勤	茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内
②発明者	清水 利男	茨城県日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

SEMICONDUCTOR MEMORY CELL AND MANUFACTURE OF THE SAME

Publication number: JP63088860

Publication date: 1988-04-19

Inventor: SATSUTOUINDAA ESU MARUHI

Applicant: TEXAS INSTRUMENTS INC

Classification:


- **international:** *H01L27/10; H01L21/8242; H01L27/108; H01L29/78; H01L27/10; H01L21/70; H01L27/108; H01L29/66; (IPC1-7): H01L27/10; H01L29/78*

- **European:** H01L21/8242B6B; H01L27/108F10V

Application number: JP19870239901 19870924

Priority number(s): US19860912030 19860925

Also published as:

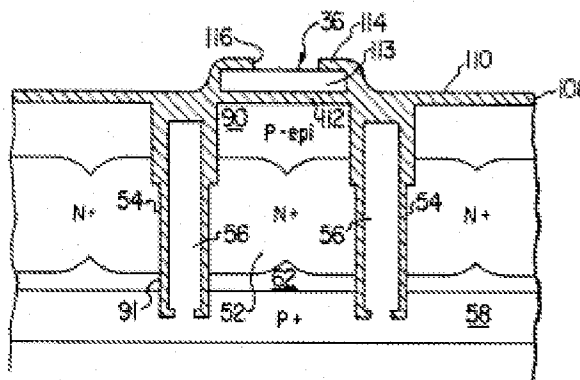
 US4829017 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP63088860

Abstract of corresponding document: **US4829017**

A dynamic random access memory cell (14) is disclosed which is characterized by a high capacity storage element and small lateral wafer area. The cell (14) is constructed with a word line (40) overlying a split bit line (48, 50), with an underlying transistor 30, and yet thereunder a high capacitance capacitor (34). The word line (40) includes a member (42) isolated from the bit line (36) and formed therethrough to provide the transistor gate conductor. The transistor gate insulator (44) covers the gate conductor (42), and is encircled by a transistor semiconductor region (46) forming a vertical transistor conduction channel. The split bit line elements (48, 50) are in electrical contact with an underlying transistor drain region (126). The transistor conduction channel (46) is also in contact with an underlying transistor source region forming one plate (52) of the capacitor (34). The capacitor plate (52) is a core which is enclosed annularly by dielectric isolation (54). Another semiconductor capacitor plate (56) encircles the dielectric isolation (54).



~~~~~  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-88860

⑤Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和63年(1988)4月19日  
 H 01 L 27/10 3 2 5 F-8624-5F  
 // H 01 L 29/78 3 0 1 M-8422-5F  
 審査請求 未請求 発明の数 2 (全 13 頁)

⑭発明の名称 半導体メモリ・セルとその製法

⑰特 願 昭62-239901

⑱出 願 昭62(1987)9月24日

優先権主張 ⑲1986年9月25日⑳米国(US)㉑912030

⑳発 明 者 サットウインダー エ アメリカ合衆国テキサス州ガーランド、メドウリッジ ド  
 ス。マルヒ ライブ 2626

㉒出 願 人 テキサス インスツル アメリカ合衆国テキサス州ダラス、ノース セントラル  
 メンツ インコーポレ エクスプレスウェイ 13500  
 イテツド

㉔代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体メモリ・セルとその製法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 外面を持つ半導体材料の本体に形成された半導体メモリ・セルに於て、一方の導電型のコア極板、該コア極板を囲む周辺誘電体、及び該誘電体の周辺を取囲む外側極板を持つ半導体キャパシタと、該キャパシタのコア極板及び前記外面の間に配置されていて絶縁体によってその横方向が開まれているトランジスタとを有する半導体メモリ・セル。

(2) 半導体メモリ・セルを製造する方法に於て、誘電体の設体によって開まれた半導体キャパシタのコア極板を形成し、該コア極板はトランジスタのドレイン領域をも構成しており、前記誘電体の設体に外接するキャパシタの外側極板を形成し、前記コア極板に重なりと共に横方向が少なくとも部分的には前記誘電体の設体によって開まれているトランジスタ基板半導体材料を形成し、該基板

が前記ドレイン領域に隣接してトランジスタの導電チャンネルを形成し、前記キャパシタのコア極板から隔たって前記トランジスタの基板内にトランジスタのソース領域を形成する工程を含む方法。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

この発明は全般的に半導体メモリ装置、更に具体的に云えば、トランジスタ1個形式のダイナミック・ランダムアクセス・メモリ・セルに関する。

従来の技術及び問題点

半導体技術の進歩により、データ情報ビットを記憶する為の場所が百万個を越えるメモリ・チップが出来る様になった。メモリ・チップの各世代は記憶位置の数を少なくとも2倍にしているが、集積回路チップの寸法は、生産の歩留まりを高め目つ普通のパッケージ方式を守る為に、ある限界内に抑えなければならない。

多数のダイナミック・ランダムアクセス・メモリ(DRAM)が、金属酸化物シリコン電界効果トランジスタ(MOSFET)技術を用いて製造

されており、従って、回路の面積を減少するには、倍率を一層小さい寸法にするしかない。即ち、種々のプロセスのマスクの全ての寸法を一様に縮めて、その結果得られる回路がウェーハ上の一層小さな面積につくれる様にする。MOS-ET回路の倍率は、ある回路が占めるウェーハ面積をある限界内に抑えるのに有効である。集積回路の倍率を定める時の1つの制約は、種々のマスクを形成し、その整合を保つ為に使われる写真製版技術である。

一層面積の小さいDRAMセルを作る上で特に重要な別の制約は、記憶キャパシタの静電容量を少なくとも特定の値にしなければならないことである。十分な静電容量があれば、キャパシタに電荷を記憶し、後で雑音及びその他の電気的な干渉に較べて検出し得る様な、有意の大きさを持つ信号として復元することが出来る。更に、記憶キャパシタの静電容量は、メモリの普通の読取及び書込み動作に較べて、メモリのリフレッシュ・リサイクル時間が目立つ程にならない様な値にしなければ

- 3 -

を作る。こういうことが起ると、隣合うセルが一時的に接続され、情報が失われる可能性がある。 $\alpha$ 粒子による干渉は特に論理回路の動作を乱し、正孔又は電子が充電されているキャパシタ極板に加えられることによって、小さな記憶キャパシタがたちまち放電する時、DRAMセルでは特に著しい。

以上の説明から、基板の場所を極く僅かしか必要としないが、静電容量の記憶能力を犠牲にしない様なダイナミック・ランダム・メモリ装置に対する要望があることが判る。それに伴って、 $\alpha$ 粒子の問題に対する抵抗力が一層大きく、現在の方法の技術を用いて容易に且つ経済的に製造することの出来る様なDRAMセルに対する需要が存在する。

#### 問題点を解決する為の手段及び作用

本発明では、従来方法及び装置に伴う欠点及び難点を少なくし又はなくす様な改良されたDRAM装置及びその製法を提供する。本発明では、DRAMセルのトランジスタ及びキャパシタ素子

- 5 -

ならない。

キャパシタの記憶容量を犠牲にせずに、DRAMセルのセル寸法を小さくする種々の方式が採用されている。半導体のウェーハ面積を節約する為に従来普通に用いられている1つの方式は、キャパシタ記憶素子をセルの表面に作られるトランジスタの下に形成することである。これは、基板の表面にV字形の溝を形成し、V字形の溝の傾斜面にセルのトランジスタを形成し、その下にキャパシタを形成することによって達成される。この形式の装置は普通V-MOS装置と呼ばれる。装置のV字形の溝は、基板の場所を節約するのに有効であるが、V字形の溝を持つ装置の不規則な輪郭のマスク及び製造には困難が伴う。

小さな区域内に多数の半導体装置を配置することに伴う問題は、ウェーハに入る $\alpha$ 粒子によって電子及び正孔の電荷が発生されることによる誤動作である。隣合った回路の間の間隔が密であると、 $\alpha$ 粒子によって一方の回路に発生された電子又は正孔の電荷が隣の回路に転送され、誤動作の原因

- 4 -

の両方が、ウェーハの面に対して横方向に作られ、こうして非常にこじんまりしたメモリ・セルが得られる。

本発明の好ましい実施例では、基板の上にエピタキシャル層をデポジットし、環状又は円周方向のトレンチをその中に形成する。トレンチの向合う側壁を形成するエピタキシャル領域は拡散方法によって強くドーブする。環状トレンチより外側のドーブされた領域が、隣接する4個のセルに対する半導体キャパシタ領域を形成し、これに対してトレンチによって囲まれたドーブされた領域がこの明細書で云うセル・キャパシタのコア極板を形成する。その後環状トレンチの側壁を酸化して、キャパシタの誘電体を構成する薄い絶縁体を形成する。次に環状トレンチに保護用の多結晶シリコンを被覆する。環状トレンチが基板の中に深く形成され、キャパシタのコア極板とは反対の導電型の多結晶シリコンで充填される。多結晶シリコンで充填されたトレンチがキャパシタの外側の円周方向の極板を形成し、これは隣合うセルのキ

- 6 -

ャパシタの外側極板と共有である。キャパシタの円周方向の極板は、ウェーハ上の各々のセルを電気的に隔離する為にアース電位に保たれた基板と電気的に接触している。

キャパシタの拡散によるコア極板の上にあるエピタキシャル層の軽くドーブされたシリコン部分が、セル・トランジスタに対する半導体領域になる。トランジスタ領域に重なる場所に、メモリ・アレーのビット線ストリップを形成する導電ポリシリコンの強くドーブした層がデポジットされ且つパターンが定められる。ビット線ストリップの開口及びエピタキシャル・トランジスタ層を介して、その下にあるキャパシタの拡散によるコア極板に浅いトレンチ又は空所をエッチする。処理されたウェーハをウェット・エッチに掛けると、これによってそれまでに形成された表面の二酸化シリコンの一部が除去され、こうして空所の側壁にアンダカットを形成する。多結晶シリコン層が基板の表面及びトランジスタ空所の中に同形にデポジットされる。酸化物の横方向のエッチングに

- 7 -

する、最初にデポジットされたエピタキシャル材料が、ソース及びドレイン領域を隔てるトランジスタの導電チャンネルを形成する。上側のトランジスタのソースがビット線及びトランジスタの能動領域の両方として作用すると云う技術的な利点が得られる。下側のトランジスタの能動ドレイン領域もキャパシタのコア極板として作用する。

こうして構成されたメモリ・セルは、トランジスタの下に面積の大きなキャパシタの極板を形成し、トランジスタ空所の酸化物側壁に沿って垂直にトランジスタを形成することにより、基板の面積を節約する。セル・キャパシタの静電容量は、それを基板の横方向ではなく、その中に深く形成し、それを酸化物の誘電体及び外側の周辺の極板で取囲むことにより、大きな値に保たれる。キャパシタの外側の周辺の極板は基板と同じ導電型であり、隣合う4個のセル・キャパシタと極板として共有である。この発明のセル構造の重要な技術的な利点は、キャパシタの誘電体層が、セル・トランジスタ及びキャパシタのコア極板の両方を

- 9 -

よって形成されたアンダカット部分にもポリシリコンがデポジットされる。その後酸素雰囲気内で基板の温度を高くして、同形ポリシリコンの一部を酸化し、薄い絶縁層を形成して、セル・トランジスタのゲート絶縁体を構成する。この高い温度により、ドーブされたビット線から不純物がアンダカット部分にデポジットされたポリシリコンへ駆逐され、こうしてトランジスタの半導体ソース領域を形成する。

トランジスタ空所を埋めるのに十分な程度に、追加の導電ポリシリコンが処理済みウェーハの表面にデポジットされる。このポリシリコンのパターンを定めて、メモリ・アレーのワード線を形成する。トランジスタ空所を埋める導電ポリシリコンが、トランジスタのゲート導体になる。

こうして、空所の酸化物がゲート導体を取囲み、垂直の向きのトランジスタのソース及びドレイン領域がゲート酸化物に外接する様にして、トランジスタ・キャパシタ・セルが形成される。キャパシタのコア極板に重なって、ゲート酸化物に外接

- 8 -

隣合うセルから隔離し、こうして隣合うセルに入射した $\alpha$ 粒子によって発生される電子及び正孔による誤動作を少なくすることである。

本発明のその他の特徴及び利点は、以下図面について本発明の好ましい実施例を更に具体的に説明する所から明らかになる。図面全体にわたり、同様な部分には同じ参照記号を用いている。

#### 実 施 例

第1図は普通のダイナミック・ランダムアクセス・メモリ・アレーの4個のメモリ・セル10, 12, 14, 16の回路図である。メモリ・セルはトランジスタ1個の形式であり、例えばセル10では、トランジスタ18を持っていて、これが関連する記憶キャパシタ20を開閉自在にビット線22に接続する。ビット線22はメモリの列線と呼ばれることもある。トランジスタ24及びキャパシタ26を持つセル16の様な、多数の他のセルの同様なトランジスタも、ビット線22に接続されている。各々のトランジスタ18, 24は、ビット線22と関連するキャパシタの間で電荷を

- 10 -

結合する様に作用する。メモリ・セル・キャパシタが、ビット線にあるデジタル情報に対応する電荷をダイナミックに記憶する記憶素子を構成する。トランジスタ28, 30及び関連する記憶キャパシタ32, 34が同じ様に2番目のビット線36に接続されている。勿論、典型的なメモリ・アレーは、ビット線に接続されるセルが更に多く、ビット線も更に多い。

セル12のトランジスタ28及びセル14のトランジスタ30が夫々ビット線36に接続されると共に、対応するワード線38, 40によって個別に選択可能である。メモリ書込み動作の間、所望のワード線38又は40をアドレスすることにより、夫々トランジスタ28又は30が導電状態に駆動され、ビット線36からの電荷を関連するキャパシタ32又は34に転送する。即ち、ビット線36にデジタルの1又は0信号が現れる時、ビット線36に接続されたトランジスタ28又は30の一方が導電状態に駆動され、こうしてそれを表わす電荷を選ばれたキャパシタ32又は34に

— 11 —

た電荷を感知する。メモリ・セル14を形成するのに必要な部品数は少ないが、百万個を超えるこの様なセルを持つメモリを製造する時、相当の基板の場所が必要になることが理解されよう。

第2図は、本発明の考えに従って製造された、第1図に対応するアレーの1つのトランジスタ・セルの断面図であり、同様な部分には同じ参照数字を用いている。メモリ・セル14が隣のセル16と共通のワード線40に接続されることが示されている。メモリ・セル14が、別の隣のメモリ・セル12と共有の分割ビット線36に接続されることが示されている。同様に、図示のアレーの4番目のメモリ・セル10が、セル12と共通のワード線38及びセル16と共通のビット線22に接続される。

メモリ・セル14が、部分的にワード線40と一緒に製造された絶縁ゲートFETトランジスタ30を持っている。ワード線40がそのゲート導体42となる。薄い酸化絶縁物44が、トランジスタのゲート導体42をトランジスタの導電チ

— 13 —

記憶する。典型的なダイナミック・ランダムアクセス・メモリ・チップが百万個を超えるこの様なセルを持つことを承知されたい。ワード線38, 40がメモリ・セル・トランジスタ18, 24にも接続されて、ビット線22と夫々の記憶キャパシタ20, 26の間でも選択的に電荷を結合することが示されている。

対応する多数のビット線及びワード線を用いることにより、アレー全体の各々のセルをアドレスすることが出来る。各々のセルは、所望のセルで交差するビット線及びワード線を付勢することによって、選択的にアクセスすることが出来る。書込み動作を行なう時は、ビット線36を所望の論理1又は0で駆動すると同時に、ワード線40を駆動して、交わるセルのトランジスタ30が導電する様にし、こうしてセル・キャパシタ34がこの論理1又は0の電荷で充電される様にする。アクセスされたセル14を読み取る時は、選ばれたセル・トランジスタ30を導電状態に駆動し、キャパシタ34から選ばれたビット線36に放出され

— 12 —

チャンネル46から隔てる絶縁体を形成する。分割ビット線36の部分48, 50がトランジスタ14のドレイン領域を形成する。コア極板と呼ぶ著しくドーブした半導体領域52がトランジスタ14のソース領域を形成すると共に、キャパシタ34の一方の極板となる。薄いキャパシタ誘電体54がキャパシタの半導体コア極板52を第2の半導体領域56から隔てる。この半導体領域56がキャパシタの外側の環状又は円周方向の極板を形成する。本発明の好ましい形式では、キャパシタのコア極板52はN形不純物でドーブし、外側極板56は反対の導電型にする。キャパシタのコア極板52がトランジスタ14のソースをも形成するが、キャパシタの外側極板56は隣合う他のキャパシタの極板にもなる。キャパシタの外側極板56がチップの基板58に電気接続される。基板58は、メモリ・セル14を隣のメモリ・セルから電気的に隔離する様に作用する、アースの様な電位に接続される。他の記憶セル10, 12, 16も同様に構成されている。

— 14 —

動作について説明すると、ビット線36のデジタル電圧を表わす電荷をセル・キャパシタ34に記憶しようとする時、ワード線40に正の電圧を印加することにより、トランジスタ14を導電させる。その結果、ビット線36の電荷又はその不在が、トランジスタのドレイン領域48, 50からソース領域52へ伝わり、こうしてキャパシタ34に記憶される。メモリ・セル14の読取動作を行なう時も、ワード線40に電圧を印加してトランジスタ14を導電させ、こうしてそれまでにキャパシタ34に記憶されている電荷があれば、それをビット線36に転送する。読取動作の間、センスアンプ回路(図面に示していない)がビット線36の電荷の有無を感知する様に作用し、こうしてセル・キャパシタ34から論理1を読取ったか論理0を読取ったかを確認する。

第3図はメモリ・アレーの平面図で、本発明に従って構成された9個のセルを示している。ビット線22, 36が前に述べた様に、リード線38, 40と交差する。セルを全般的に矩形として示し

- 15 -

り・セル・キャパシタに較べて技術的な有利さである。各々のセル・トランジスタを全体的にビット線とワード線の交差部の下にある場所に形成することにより、更にウェーハの面積が節約される。

ワード線及びビット線が2ミクロン幅で、その間の隔たりが1ミクロンであり、セル誘電体の間の隔たりが1ミクロンである時、破線60によって限定されたセル面積は9平方ミクロンと云う様に小さくすることが出来る。更に薄い誘電体絶縁体54によって限定されたキャパシタのコア極板の周長は8ミクロンと云う様に大きくすることが出来る。第3図のアレーのセル10は、 $a = b = 2$ ミクロン、 $c = d = 1$ ミクロン及び $e = f = 0.5$ ミクロンと云う寸法条件を充たす時、この様な大きな静電容量対ウェーハ面積比を達成する。こういう寸法を持つ装置を処理する半導体製造技術は、現在利用し得るものである。

メモリ・セル14の製造工程が第4図乃至第14図に逐次的に示されている。この発明のメモリ・セル14は、関連するビット線36及びワード

- 17 -

であるが、セルをこの他の形にすることも同じ様に望ましいことがある。メモリ・セル10のキャパシタ34が半導体材料からなる中心のコア極板52を持っている。キャパシタ誘電体54がキャパシタの中心のコア極板52を他方の極板を形成する外側にある環状の半導体領域56から隔てる。キャパシタの環状極板56がキャパシタのコア極板52の全体を取囲んでおり、誘電体54によってそれから絶縁されている。破線60がセル10の全体的な境界を示しているが、全てのセル誘電体の外側にあるアレー内の全ての半導体材料が同時に形成されるから、この境界は任意であることを承知されたい。全てのセル・キャパシタの外側極板が、好ましい実施例ではアースされている基板と共通に形成される。メモリ・セル10の幾何学的な形により、ウェーハの横方向の面積をあまり必要とせずに、静電容量の値を大きくする。本発明は、横方向には局限されて、基板の中に伸びる、キャパシタの極板面積を大きくした3次元の記憶区域を提供するから、これは従来公知のメモ

- 16 -

線40と共に、普通のシリコン半導体技術及び材料を用いて構成することが出来る。シリコン半導体基板58を、その上にメモリ・アレー全体を形成する基本として使う。基板58は厚さ約500ミクロン程度であってよく、P形不純物で著しくドーブする。P+基板58がこの例のメモリの全てのセルに対して共通であり、このP+基板材料と、セルの素子を形成するN形半導体材料とによって形成されるダイオードを逆バイアスするのに十分な大きさを持つ電圧源に接続される。

第4図に示す様に、基板58の上に、約8乃至10ミクロンの深さを持つドーブされたエピタキシャル層62をデポジットする。云うまでもないが、本発明の例示は実尺ではなく、本発明の細部をはっきりと示す様に描かれている。エピタキシャル層62が、その中にメモリ・セル14のトランジスタ30及びキャパシタ34を作る半導体材料となる。エピタキシャル層62は礫素の様なP形不純物で、約10乃至15オーム/cm<sup>2</sup>の比抵抗を持つ様な濃度でドーブされる。この後、エピ

- 18 -

タキシャル半導体材料62を酸化して、約1ミクロンの厚さを持つ二酸化シリコンの表面層64を形成する。フォトリソスト材料の層66を酸化物絶縁層64の表面の上に掛け、パターンを定めて環状トレンチ開口を限定する。この開口が、第4図の断面図ではトレンチ開口68, 70となって見える。ウェーハのメモリ・セル区域では、各セルの周りの環状トレンチが隣合うセルと共通であって、格子の網目(第3図)を形成する。後で更に詳しく説明するが、エピタキシャル層62には開口68, 70の間で(環状トレンチの中心に)横方向の四角の空所が形成され、半導体材料で埋めて、セル・トランジスタ30のゲート導体で形成する。

製造方法の説明を続けると、処理されたウェーハ又はスライスを第1のエッチに掛ける。これによって、トレンチ開口68, 70から露出する絶縁酸化物層64が取除かれる。その後、処理されたウェーハをHClを用いたプラズマ方式によって行なわれる様なドライ形の第2のエッチに掛け

- 19 -

は、トレンチ72の側壁にデポジットされたものだけである。側壁酸化物78がトレンチの側壁の外周を覆い、酸化物層80がトレンチの側壁の内周を覆う。図面は実尺ではないが、側壁酸化物80がセル14に関連しており、側壁酸化物78が直径上で向い合う2つの隣のセルに関連していることに注意されたい。重要なことは、エピタキシャル層62の内、露出しているのは、トレンチ72の底82を形成する部分だけであることである。

この処理ウェーハをドライ形シリコン・プラズマ・エッチに再び掛け、エピタキシャル層62の中に更に入込む深いトレンチ延長部84を形成する。これが第7図に示されている。この結果得られるトレンチの深さは約7乃至8ミクロンである。次にN形不純物を高い濃度でエピタキシャル層62の中に拡散し、区域86をP形半導体材料からN形半導体材料に変換する。N形半導体区域86はセル14に対してトロイダル形であり、その中心が点88に来る。この製造又はこの発明の操作にとって不可欠ではないが、N形半導体区域86

- 21 -

る。浅い環状トレンチ72が約2ミクロンの深さにエッチされ、幅は約1ミクロンである。第4図はエピタキシャル層62にトレンチ72がエッチされた後の処理済みウェーハを示す。トレンチ72は環状である為、断面では相隣たる2つのトレンチとなって見える。

酸素プラズマによってフォトリソスト・マスク層66を除去し、第5図に示す様に、ウェーハの上に二酸化シリコン層74をデポジットする。デポジットされた二酸化シリコン層74は同形であり、この為ウェーハの上面とトレンチ72の全ての面を覆う。同形の二酸化シリコン層74の厚さは700乃至800Åであってよい。処理済みウェーハを、周知の様に、垂直方向にだけ作用し、最初にデポジットしたのと同じ深さまで表面酸化物層を除去する様に作用する形式のドライ酸化物エッチに掛ける。

第6図は酸化物エッチが所望の深さまで完了した後の処理済みウェーハを示す。これから判る様に、2番目に形成された酸化物の内、残る酸化物

- 20 -

が中央に拡散され、こうしてエピタキシャル層を隔離された上側領域90及び下側領域62に分離することが示されている。N形拡散区域86がメモリ・アレーの他のセルのキャパシタのコア極板52を形成する。後で説明するが、トレンチが更に深く形成され、ドーブされたポリシリコンで埋めて、キャパシタの円周方向の極板56(第2図)を形成する。

P形エピタキシャル材料の隔離されたアイランド90が基板を形成し、その中にメモリ・セル・トランジスタ30が製造される。容易に判る様に、浅いトレンチの側壁上にデポジットされた二酸化シリコン層78, 80が、N形不純物が隔離された上側エピタキシャル領域90に拡散するのを防止するマスクとなる。この結果得られた半導体構造は第7図に示す様になる。

深いトレンチ84をドライ・プロセスによって再びエッチして、それを下向きに伸ばし、エピタキシャル層62を完全に通り抜けて、P+形基板58の途中まで入る様にする。この第3のトレン

- 22 -

チ延長部91が第8図に示されている。この第3のトレンチ・エッチも異方性であり、この為、第2のトレンチ84を下向きにだけ伸ばす。

別の二酸化シリコン層92をウェーハの表面上に同形にデポジットする。この二酸化シリコン層92が誘電体54を形成し、N+形のキャパシタのコア極板52をこの後で形成されるキャパシタの外側極板56から隔てる。薄い誘電体54を利用することによって、セル・キャパシタ34の静電容量を最適にし、今の場合は、約200Åの二酸化シリコンの厚さを用いる。キャパシタの誘電体となる酸化物層92は品質が高いもの、例えばピンホールの様な欠陥のないものでなければならない。キャパシタ誘電体の酸化物層92を保護する為、ウェーハの表面に多結晶シリコン層96がデポジットされる。ポリシリコン96がP形ドーパントを含み、好ましくは約600℃で、低圧化学反応気相成長方法によってデポジットされる。ポリシリコン層96は約1,000Åの厚さにデポジットされる。

— 23 —

結晶シリコンの埋戻し部分98が、誘電体54に外接するキャパシタの外側極板56を構成する。メモリ・アレーのトレンチ格子全体がポリシリコン98で埋められ、こうしてキャパシタの全ての外側極板を同時に共通に形成する。

P+形ポリシリコン層98は、トレンチ91を埋めるのに十分な厚さになるまで、普通の低圧化学反応気相成長方法によってデポジットされる。その後、ウェーハの表面は、P+形ポリシリコン98と同じエッチ速度を持つ種類のフォトレジスト層100で覆うことにより、この表面を平面化する。第10図に見られる様に、フォトレジスト100は同形ではなく、こうしてトレンチ91内にポリシリコン98を同形にデポジットする時に存在する様な表面の三日月形部分を形成せずに、ポリシリコン98を覆う。ウェーハをエッチし、こうしてフォトレジスト層100全体を除去し、ポリシリコン98の表面部分は、破線102で示す点までトレンチ内にエッチされる。二酸化シリコン64はこのエッチによって影響を受けず、こ

— 25 —

次にウェーハを、ポリシリコン96が垂直方向にだけ除去される様なエッチング方法に掛ける。その結果、ウェーハの上面にデポジットされたポリシリコン層96及びトレンチ91の底にデポジットされたポリシリコン層96が除去される。残るポリシリコンは、深いトレンチの内周及び外周の側壁上に存在するものだけであり、こうしてキャパシタ誘電体の酸化物層54を保護する。二酸化シリコン層92が向き依存性を持って垂直方向にエッチされ、こうしてウェーハの頂部を覆う二酸化シリコン及びトレンチ91の底に形成された二酸化シリコンの一部をも除去する。第9図はポリシリコン・エッチ及び二酸化シリコン・エッチの後のウェーハの構造を示している。重要なことは、トレンチ91がP+形基板58の中まで形成されていることである。

第10図に示す様に、トレンチ91をP+形多結晶シリコン98で埋める。このシリコンがトレンチ91の側壁の内張りとなるP形ポリシリコン96並びにP+形基板58の両方と合体する。多

— 24 —

うして略デポジットした時のまゝに残る。

第11図に見られる様に、ウェーハの表面の上に厚い二酸化シリコン層104をデポジットする。フォトレジスト・マスク106をウェーハの表面の上に掛け、ウェーハの表面の平面化を助ける。前に述べた様に、平面化は、所望の深さに達するまで、二酸化シリコン104と同じ速度でフォトレジスト層106をエッチすることによって達成される。然し、この平面化工程では、二酸化シリコン64及び104の全部が除去されるまで、エッチング・プロセスを続ける。ウェーハの上に制御された500Åの熱二酸化物層108を成長させる。

第12図は平面化された上面110を持つ二酸化シリコン層108を示す。二酸化シリコン108は、キャパシタ誘電体54、及びトランジスタのエピタキシャル基板90に重なる部分112を含めて、ウェーハ全体にわたって均質である。厚いドーパされた導電ポリシリコン層113が二酸化シリコンの表面110の上にデポジットされる。

— 26 —

ポリシリコン層113はN形不純物でドーブされていて、ビット線36(第2図)の根拠となる導電度の高い材料の層を作る。ポリシリコン層113をマスクすると共にパターンを定めて、第12図に示す様なビット線36を形成する。次に二酸化シリコン層114をウェーハの表面にデポジットし、やはりマスクし、フォトレジスト層(図面に示してない)によってパターンを定めて、トランジスタのエピタキシャル領域90の真上に開口116を形成する。その後、このフォトレジストをマスクとして使って、ビット線36の一部分を下向きにエッチする。その下にある二酸化シリコン層112もエッチする。この工程の間、第13図に見られる様に、その下にあるN+形半導体領域52の一部分を含めて、P形のトランジスタのエピタキシャル基板90もエッチされる。

空所117の形に半導体材料をエッチングする為にドライ・プラズマ・エッチ・プロセスを利用する。ポリシリコンのビット線に形成された空所117がビット線を分割し、部分48及び50を

- 27 -

ジスタのゲート酸化物44を構成する。ウェーハの高温が若干のドーパント不純物をN+形多結晶ビット線部分48及び50から、アンダカット118及び120を埋めるポリシリコン材料の中に駆逐される。これが第14図に示されている。実際、P形のトランジスタのエピタキシャル基板90の一部分がN形材料に変換され、こうしてセル・トランジスタのドレイン領域126を形成する。トランジスタのドレイン領域126が薄いゲート酸化物44の周りを円周方向に伸びる。図から判る様に、ビット線ストリップ36のビット線部分48及び50が、拡散されたポリシリコンのアンダカット領域118及び120を介して、トランジスタのソース領域126と電気的につながる。エピタキシャル基板区域90が、トランジスタ30の伝達領域を形成する半導体材料を構成する。前に述べた様に、その下にあつて、キャパシタ34のコア極板を形成するN+形領域52が、トランジスタ30のソース領域を構成する。

著しくドーブされたN+形ポリシリコンの厚い

- 29 -

形成する。ウェット・エッチを用いて、二酸化シリコン層112の一部分を横方向に除去し、参照数字118及び120で示す区域にアンダカットを形成する。このウェット・エッチが、ビット線のストリップ36を形成するN+形半導体材料をエッチングする為のマスクとして前に形成された二酸化シリコン層114をも除去する。ウェーハの表面の上に同形が多結晶シリコン層122をデポジットする。この多結晶シリコン層122がトレンチ91と共にアンダカット区域118、120を埋める。酸化物層112の厚さは約500Åであるから、同形のポリシリコン層122は、アンダカット区域118、120を埋戻す為に、少なくとも250Åの厚さがなければならない。

本発明の工程に従ってこれまで処理されたウェーハを、約1,000℃の温度に於ける蒸気又は酸素の存在と云う様なシリコンを酸化する雰囲気

- 28 -

にさらす。ポリシリコンの酸化により、シリコン材料が薄い酸化物層119に変換される。酸化物層119が約500Åの厚さに形成され、トランジスタのゲート酸化物44を構成する。ウェーハの高温が若干のドーパント不純物をN+形多結晶ビット線部分48及び50から、アンダカット118及び120を埋めるポリシリコン材料の中に駆逐される。これが第14図に示されている。実際、P形のトランジスタのエピタキシャル基板90の一部分がN形材料に変換され、こうしてセル・トランジスタのドレイン領域126を形成する。トランジスタのドレイン領域126が薄いゲート酸化物44の周りを円周方向に伸びる。図から判る様に、ビット線ストリップ36のビット線部分48及び50が、拡散されたポリシリコンのアンダカット領域118及び120を介して、トランジスタのソース領域126と電気的につながる。エピタキシャル基板区域90が、トランジスタ30の伝達領域を形成する半導体材料を構成する。前に述べた様に、その下にあつて、キャパシタ34のコア極板を形成するN+形領域52が、トランジスタ30のソース領域を構成する。

同形の層128がウェーハの表面にデポジットされ、そのパターンを定めてワード線40を形成する。ワード線40のN+形半導体材料が空所117を埋め、トランジスタのゲート導体42を形成する。N+形ゲート導体42が薄い酸化物44によってメモリ・セル・トランジスタ30の伝達領域90から隔てられる。薄い酸化物層119は交差するビット線36及びワード線40の間を電気的に隔離する。種々の材料を不活性化層として利用して、ウェーハを覆うと共に、それを環境から機械的に保護することが出来る。

- 30 -

の中に束ごもりになり、こうしてセルの外部で発生される自由電子又は正孔から保護される。キャパシタのコア極板52についても同じ技術的な利点が達成され、このコア極板は $\alpha$ 粒子の影響を更に受け難い。

以上、面積が小さく容量の大きい記憶セルの技術的な利点を持つ改良されたダイナミック・ランダムアクセス・メモリ・セルを説明した。ウェーハの横方向面積を節約する為、ビット線及びワード線がセルに重ねて形成され、その真下に作られたトランジスタと接触している。ビット線ストリップがトランジスタに重なる区域で分割され、その中に空所を形成して、ワード線をそこに通して表面より下のトランジスタのゲート導体を形成する。キャパシタが、全体的にトランジスタの下にある半導体領域で構成されたコア極板を持っている。キャパシタの極板は酸化物によってゲート導体から隔てられており、この酸化物がトランジスタのゲート絶縁体をも形成している。トランジスタのチャンネルは垂直向きであって、上側にある

- 31 -

トランジスタとキャパシタの両方の垂直製造方法を用いることにより、ウェーハの横方向面積を高度に節約するメモリ・セルが提供することが判る。更に、半導体材料のプラグ又はコアが一方のキャパシタ極板を形成し、円周方向の半導体区域が、他のセル・キャパシタと共通の他方の極板を形成することにより、静電容量の大きい記憶素子が得られる。

本発明の好ましい実施例を具体例について説明したが、特許請求の範囲によって定められた本発明の範囲内で、技術的な選択事項として細部にいろいろな変更を加えることが出来ることを承知されたい。

以上の説明に関連して更に下記の項を開示する。

(1) 外面を持つ半導体材料の本体に形成された半導体メモリ・セルに於て、一方の導電型のコア極板、該コア極板を囲む周辺誘電体、及び該誘電体の周辺を取囲む外側極板を持つ半導体キャパシタと、該キャパシタのコア極板及び前記外面の間に配置されていて絶縁体によってその横方向が

- 33 -

半導体のソース領域と下側にあるドレイン領域の間の導電チャンネルを作る。

トランジスタのソース領域がポリシリコンのゲート導体及び絶縁体を取囲む環状の帯として形成され、分割されたビット線の下側の位置にある。ビット線の不純物がその下にあるポリシリコンに外方拡散することにより、トランジスタのソース領域が形成される。トランジスタのドレイン領域は、キャパシタのコア極板と連続している特定されていない半導体領域である。キャパシタの半導体コア極板が薄い、品質の高い酸化物によって囲まれており、これがキャパシタのコア極板をキャパシタの外側の円周方向の極板から隔てる誘電体となる。円周方向の半導体キャパシタ極板が、コア極板とは反対の不純物をドーブした、ポリシリコンで埋められたトレンチで構成される。外側のキャパシタ極板が基板と電気的に連続している。従って、基板をアースした時、円周方向のキャパシタ極板もアース電位にあり、全てのセルが互いに電気的に隔離される。

- 32 -

囲まれているトランジスタとを有する半導体メモリ・セル。

(2) 第(1)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記絶縁体の少なくとも一部分が前記キャパシタの誘電体を構成する半導体メモリ・セル。

(3) 第(1)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記キャパシタのコア極板が前記トランジスタのソース領域をも形成する半導体領域で構成される半導体メモリ・セル。

(4) 第(1)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記トランジスタがソース領域に重なるドレイン領域を持っていて、垂直向きのトランジスタを形成している半導体メモリ・セル。

(5) 第(1)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記キャパシタの外側の極板が、複数個の他の同様な隣接するメモリ・セルと共通のキャパシタ極板で構成されている半導体メモリ・セル。

(6) 第(1)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記メモリ・セルを構成する基板を有し、該基板が前記外側の極板に電気接続されていて同

- 34 -

じ導電型の材料で形成されている半導体メモリ・セル。

(7) 第(1)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記キャパシタのコア極板が逆バイアスされた半導体接合によって前記外側の極板から隔離されている半導体メモリ・セル。

(8) 第(7)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記外側の極板が基板に電気的に接続され、前記半導体接合が前記コア極板及び基板の間に配置されている半導体メモリ・セル。

(9) 第(1)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記キャパシタのコア極板が第1の導電型の半導体材料の拡散によって形成され、前記外側のキャパシタ極板が、前記コア極板を取囲んでいて、第2の導電型の半導体材料で埋められたトレンチ内に形成されている半導体メモリ・セル。

(10) 第1の導電型の半導体コア極板、該コア極板を横方向に取囲む誘電体、及び第2の導電型であって、前記誘電体に外接する外側の半導体極板を含むキャパシタと、前記コア極板の上に形成

— 35 —

に於て、前記ビット線が開口を持ち、該開口を通じて前記ワード線の一部分が前記空所に入込んで前記ゲート導体を形成する半導体メモリ・セル。

(14) 第(10)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記外側のキャパシタ極板が、対応する複数の他の同様なメモリ・セルの複数の他方のキャパシタ極板を構成している半導体メモリ・セル。

(15) 半導体メモリ・セルを製造する方法に於て、誘電体の殻体によって囲まれた半導体キャパシタのコア極板を形成し、該コア極板はトランジスタのドレイン領域をも構成しており、前記誘電体の殻体に外接するキャパシタの外側極板を形成し、前記コア極板に重なりと共に横方向が少なくとも部分的には前記誘電体の殻体によって囲まれているトランジスタ基板半導体材料を形成し、該基板が前記ドレイン領域に隣接してトランジスタの導電チャンネルを形成し、前記キャパシタのコア極板から隔たって前記トランジスタの基板内にトランジスタのソース領域を形成する工程を含む

— 37 —

されていて、その側壁の上に薄いゲート絶縁物を持つ空所を有する前記第2の導電型の半導体トランジスタ基板と、前記空所を埋める半導体材料によって構成されたゲート導体、前記半導体基板内にあって前記ゲート絶縁物に外接する第1の導電型の上側ソース領域、前記コア極板によって構成された下側半導体ドレイン領域、及び前記ソース領域及びドレイン領域の間に配置された前記トランジスタ基板材料で構成される伝達チャンネルを持つトランジスタとを有する半導体メモリ・セル。

(11) 第(10)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記トランジスタに重なりと共に、前記トランジスタのソース領域の一部分として形成されたビット線を有する半導体メモリ・セル。

(12) 第(11)項に記載した半導体メモリ・セルに於て、前記トランジスタに重なりと共に、前記ビット線から前記ゲート絶縁物を形成する絶縁物によって絶縁され、前記ゲート導体を形成するワード線を有する半導体メモリ・セル。

(13) 第(12)項に記載した半導体メモリ・セル

— 36 —

方法。

(16) 第(15)項に記載した方法に於て、半導体材料にトレンチを形成し、トレンチの表面から不純物を拡散して、前記コア極板を構成するドーパされた半導体材料を形成し、トレンチの側壁の上に絶縁物を形成して前記誘電体を構成し、前記トレンチを半導体材料で埋戻して、前記外側のキャパシタ極板を形成する工程を含む方法。

(17) 第(16)項に記載した方法に於て、前記半導体材料の一部分に外接する様に前記トレンチを形成することを含む方法。

(18) 第(15)項に記載した方法に於て、前記外側のキャパシタ極板を用いて複数の他のメモリ・セル・キャパシタを形成することを含む方法。

(19) 基板の上に半導体メモリ・セルを製造する方法に於て、前記基板の上に第1の導電型の半導体材料の層を形成し、部分的に前記半導体材料の中に環状トレンチを形成し、該トレンチの上側側壁の上に拡散障壁を形成し、該トレンチの露出した側壁に第2の導電型の不純物を拡散して、前

— 38 —

記半導体材料の中にキャパシタのコア極板を限定し、前記トレンチを前記基板の中に一層深く形成し、該トレンチの側壁の上に薄い絶縁層を形成してキャパシタ誘電体を形成し、前記トレンチを第2の導電型の半導体材料で埋めて外側のキャパシタ極板を形成し、前記キャパシタのコア極板に重なる領域で、前記第1の導電型の半導体材料中に空所を形成し、該空所の側壁及び底の上に薄い絶縁層を形成してゲート絶縁体を構成し、前記ゲート絶縁体の周りの半導体材料の上側部分に半導体ソース領域を形成し、前記空所を埋めてトランジスタのゲート導体を設ける工程を含む方法。

(20) 第(19)項に記載した方法に於て、前記トランジスタに重なるドーパされた半導体のビット線を形成し、該ビット線の不純物を前記キャパシタのコア極板に重なる半導体材料の中に駆逐することによって、前記ソースを形成することを含む方法。

(21) 第(19)項に記載した方法に於て、前記ビット線に重なり且つ前記ゲート絶縁体と連続して

— 39 —

ジスタの半導体領域46によって取囲まれ、垂直のトランジスタの導電チャンネルを形成する。分割ワード線の要素48、50がその下にあるトランジスタのソース領域126と電気的に接触している。トランジスタの導電チャンネル46は、キャパシタ34の一方の極板52を形成するその下のトランジスタのドレイン領域とも接触している。キャパシタ極板52は、誘電体絶縁物54によって環状に取囲まれたコアである。別の半導体キャパシタ極板56が誘電体絶縁物54を取巻いている。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は普通のDRAMアレーの4個のダイナミック・メモリ・セルを示す回路図、第2図は本発明に従って構成されたDRAMセルの斜めに見た断面図、第3図は本発明の9個のセルを持つDRAMアレーの平面図で、小さなウェーハの面積で大きなセルの静電容量を提供するセルの形状を示す。第4図乃至第14図は製造方法の種々の工程に於ける本発明のDRAMセルの断面図である。

— 41 —

形成される絶縁物によってそれから絶縁されたワード線を形成することを含む方法。

(22) 第(21)項に記載した方法に於て、前記ビット線の中に前記空所と垂直方向に整合する開口を形成し、前記ワード線を前記開口を通して前記空所の中へ形成する方法。

(23) 第(19)項に記載した方法に於て、前記基板及び前記半導体材料が同じ導電型で形成されていて、前記外側のキャパシタ極板が前記基板と電気的に連続している方法。

(24) 記憶素子の容量が大きく、ウェーハの横方向の面積が小さいことを特徴とするダイナミック・ランダムアクセス・メモリ・セル14を開示した。セル14はビット線40が分割ワード線48、50に重なり、その下にトランジスタ30があり、更にその下に静電容量の大きいキャパシタ34がある。ワード線40はビット36から隔離されてその中を通してトランジスタのゲート導体となる部材42を含む。トランジスタのゲート絶縁体44がゲート導体42を覆っていて、トラン

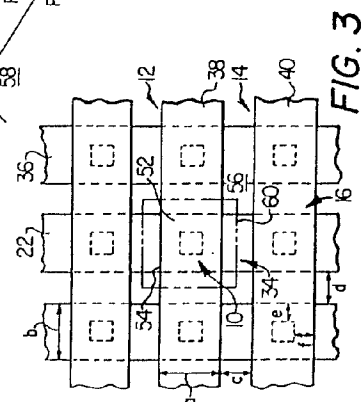
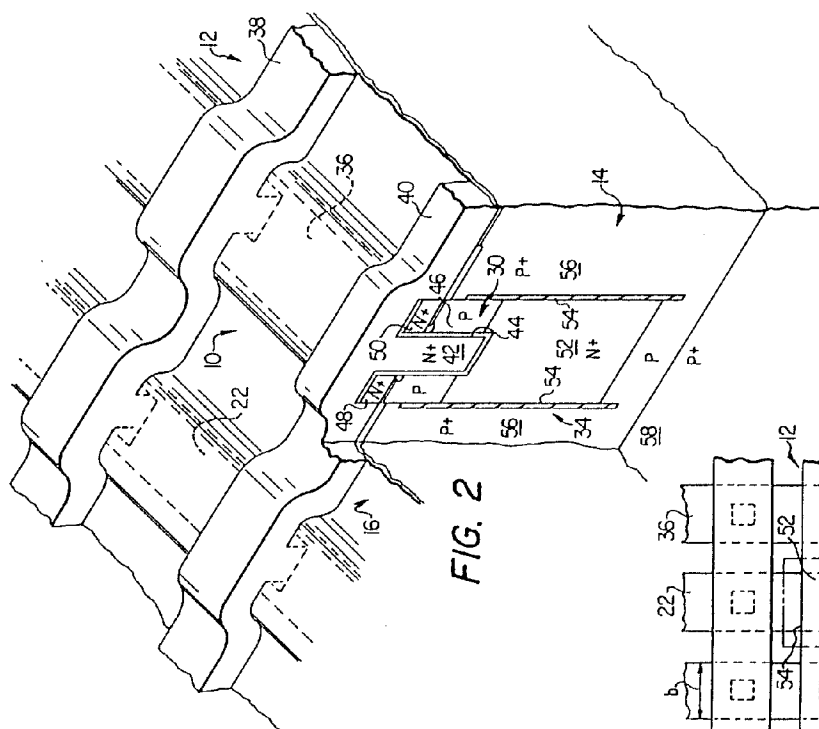
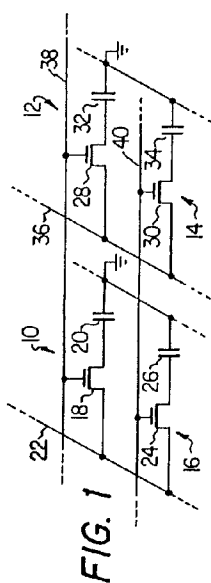
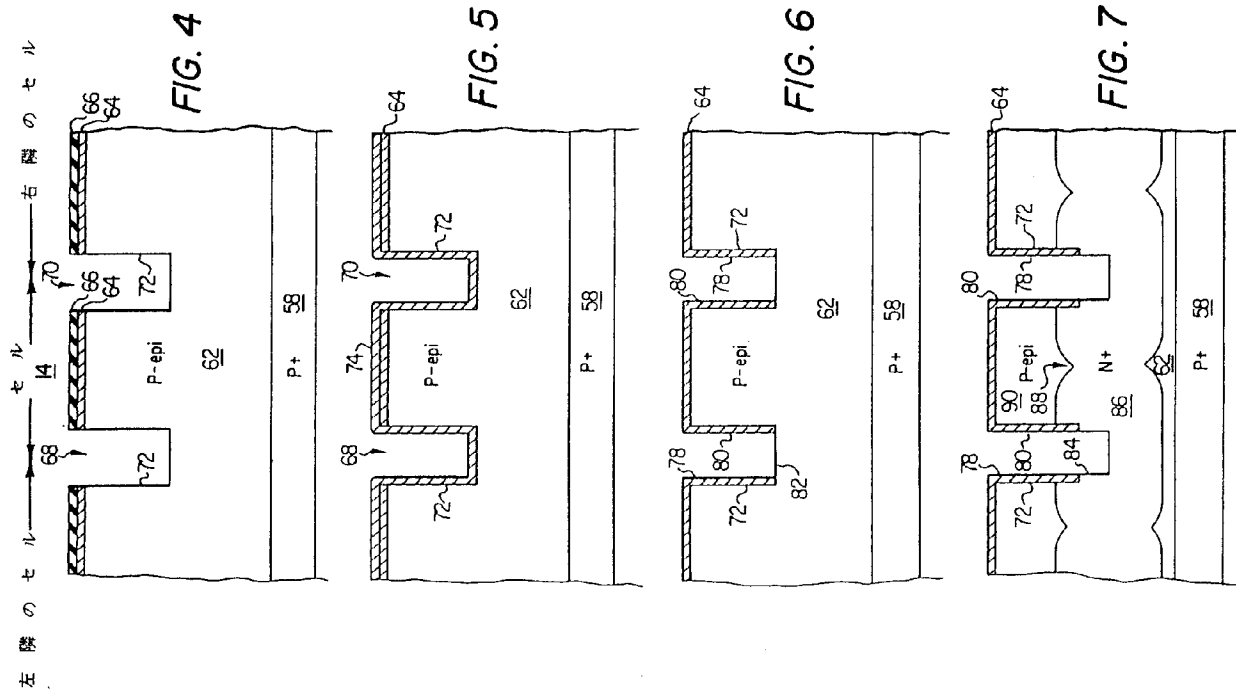
— 40 —

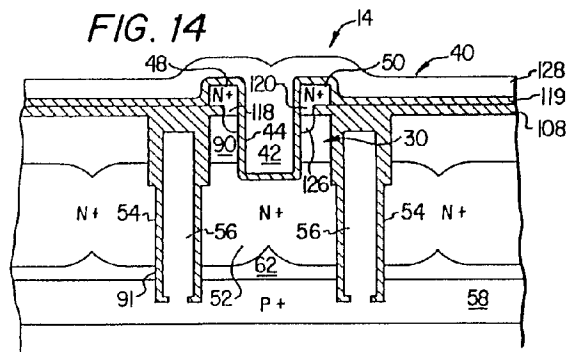
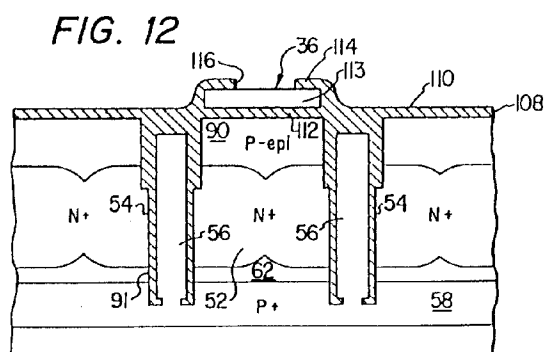
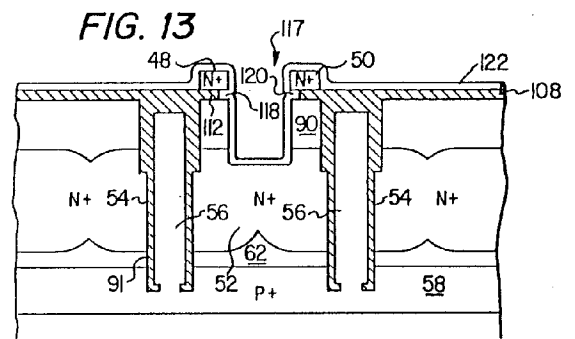
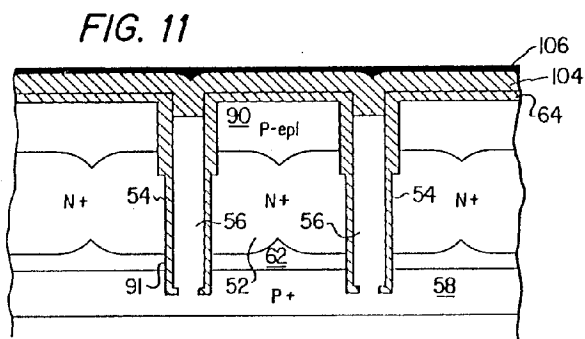
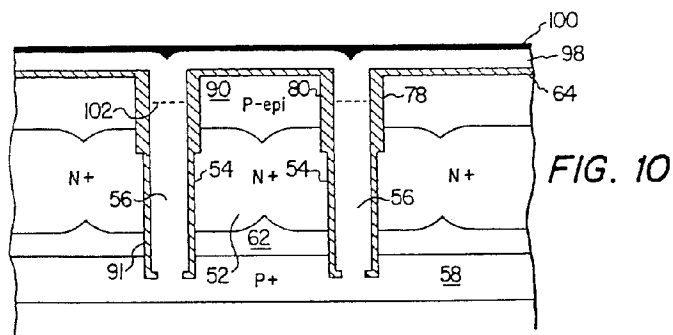
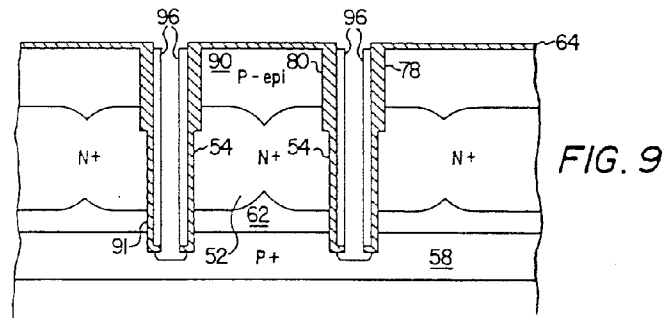
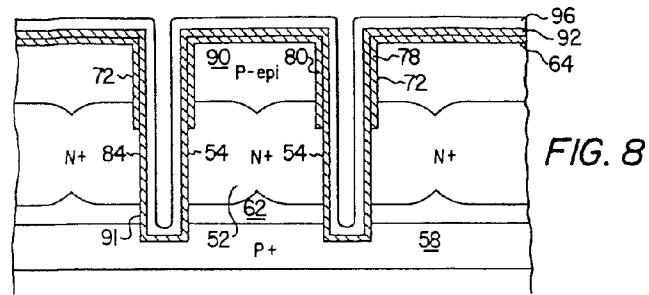
#### 主な符号の説明

- 30：絶縁ゲート電界効果トランジスタ
- 34：キャパシタ
- 52：コア極板
- 54：誘電体
- 56：外側極板

代理人 浅 村 皓

— 42 —





# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-077876

(43)Date of publication of application : 23.03.1989

(51)Int.Cl.

H01M 8/04

(21)Application number : 62-232222

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 18.09.1987

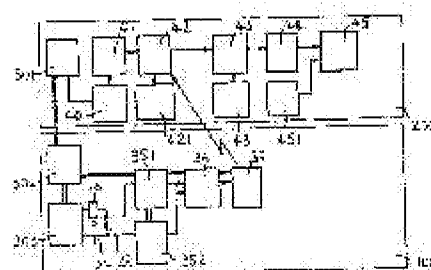
(72)Inventor : TSUKUI TSUTOMU  
YASUKAWA SABURO  
DOI RYOTA

## (54) FUEL CONCENTRATION SENSOR FOR FUEL CELL

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a steady sensor output relating to fuel concentration to increase detecting sensitivity by isolating a fuel concentration power source which determines fuel supply timing from the potential generating in an anolyte.

CONSTITUTION: An output of a concentration sensor 16 is compensated with a temperature compensating circuit through a temperature sensor 34 set in the vicinity thereof, and converted into the signal of '0' or '1' with a comparator 36 through a head amplifier 351. When fuel shortage signal '1' from the concentration sensor 16 is indicated repeatedly three times by the setting of a reference clock 40, an abnormal judgement 43 is made to produce an abnormal indication 431, and a supply pump driving 45 is performed with a driving signal 44 to replenish fuel. The fuel shortage indication 421 is made by converting a concentration sensor output into a signal with the comparator 36, then by sending the signal converted to a shift register 42 through a photocoupler 39. Since the power source of the concentration sensor 16 is completely isolated from the potential generating in an anolyte, a steady sensor output relating to fuel concentration is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-77876

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 8/04

識別記号

庁内整理番号

F-7623-5H

④公開 昭和64年(1989)3月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑬発明の名称 燃料電池用燃料濃度センサ

⑰特 願 昭62-232222

⑱出 願 昭62(1987)9月18日

⑫発明者 津 久 井 勤 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
⑫発明者 安 川 三 郎 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
⑫発明者 土 井 良 太 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
⑰出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
⑱代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

燃料電池用燃料濃度センサ

## 2. 特許請求の範囲

1. 電解液と燃料の混合液(アノライト)を用いる液体燃料電池の、電解反応を利用した燃料濃度センサにおいて、これに用いる電源系をアノライトに生じる電位から絶縁したことを特徴とする燃料電池用燃料濃度センサ。

2. 特許請求の範囲第1項において、濃度センサの電源系を、アノライトに生じる電位から絶縁するため、絶縁DC-DCコンバータを用いることを特徴とする燃料電池用燃料濃度センサ。

3. 特許請求の範囲第1, 2項において、燃料濃度センサからの出力を燃料補給駆動回路系にフォトカプラーによつて伝えることを特徴とする燃料電池用燃料濃度センサ。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は液体燃料電池に係り、特に燃料補給に

好適な燃料濃度センサに関する。

〔従来の技術〕

従来、メタノール燃料電池では燃料補給方法として第2図に示す方法(例えば特開昭61-233973)がある。即ち、酸性電解液型のメタノール燃料電池1で、燃料極21と空気極22が電解質層3を介して構成されている。燃料極21には隣接して燃料5(燃料と電解液からなるアノライトとして使われる)が供給される燃料室4があり、ポンプ17によつて循環供給される。この循環系にはアノライトタンク10が備えられることと、燃料極21で生じたガス6を排出させる排出孔を備えている。

一方、空気極22には隣接して空気室7が備えられ、ブロー等によつて空気8がこの空気室7に供給され、生成ガスを含むガス9が排出される。

ところで、燃料5の循環系で燃料が消費されるので、燃料あるいは燃料と水の混合液の入ったタンク14を備えている。

そこで、燃料循環系中にもうけたアノライトタ

ンク10内かその近辺にセツトされた燃料濃度センサ16により規定濃度より低くなると燃料タンク14より燃料がバルブあるいはポンプ15を開いてアノライトタンク10に補給される。

燃料補給系のシステムとして基本的には前記のものでよいが、アノライトが導電性の液体であるため燃料電池の発生電圧が分担して、このアノライトに電位があらわれる。ところが、第3図に示すような燃料濃度センサ16が使われる。即ち、センサ16は電解反応を利用したもので、燃料透過抑制層32が取り付けられたアノード31とカソード33が電源30と検出抵抗29を直列接続された構成のものである。このとき使用する直流電源30の電圧は水の電気分解以下の電圧であるため1Vより低い。

しかも、アノライトに電位があるとこの電圧は5Vから10V以上にもなり、センサの電圧よりはるかに高く、しかも電圧は不安定である。

したがって、センサの電源系がアノライトの電位の影響の受けないようにしないと感度が悪く誤

を経た出力をフォトカプラー39を通してシフトレジスタ42に送るようにする。

以上のような方法によつてアノライトで発生する電位から燃料濃度センサ16の電源系30が絶縁され、燃料濃度に関係した安定なセンサ出力を得ることができる。

なお、この方法は、燃料がメタノールばかりでなく、電解液とともに用いるヒドラジンやホルマリンなどの液体燃料の燃料電池にも適用できる。

#### 〔実施例〕

以下本発明の一実施例を第1図により説明する。第1図は第2図に示したメタノール燃料電池のアノライト5のメタノール濃度を判断する濃度センサ16により、濃度が低くなると燃料あるいは燃料リッチ（水を含む）のタンク14から燃料リッチの液をバルブあるいは注入ポンプ15によりこれを駆動してアノライトタンク10に補給するものである。

第1図はメタノール濃度検出部100と注入ポンプ駆動部200から構成される。

動作にもつながるので、センサとしての機能が發揮できない。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

上記のように従来技術では濃度センサ16の電源系へのアノライトに発生する電位の影響について配慮がされておらず、濃度センサ16出力が不安定性を示す問題があつた。

本発明の目的は、濃度センサ16の出力を安定化させ、アノライト中の燃料濃度の検出を確実に行わせることによつて燃料電池の出力の安定化を図ることにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

上記目的は燃料濃度センサ16の電源系をアノライトの発生電位から絶縁することにより達成される。

#### 〔作用〕

燃料濃度センサ16の電源系30をアノライトで発生する電位から絶縁するため、直流電源301に絶縁直流—直流コンバータ302を入れる。

また、燃料濃度センサ16のコンパレータ36

ここで使用した燃料濃度センサ16は第3図に示したもので、直流電圧30は0.9V、検出抵抗290.1Ωに設定した。

アノライトに発生する電位からこのセンサ16の電源系を絶縁するため第1図に示すようにDC電源301に絶縁DC—DCコンバータ302を用い、定電圧回路303を経た電圧をもつて燃料濃度センサの直流電圧とした。

濃度センサ16は電気化学反応を利用しているため温度依存性がある。そのため、濃度センサ16の近くにセツトした濃度センサ34により、濃度センサ16の温度補償回路352により補償を行い常にメタノール濃度の一定濃度に対して同じ出力になるように考慮されている。

この出力が前段増幅器351を経てコンパレータ36により“0”か“1”の信号にかえる。

燃料の補給は、基準クロック40の設定で3回繰り返し濃度センサ16からの出力をみていずれも燃料不足の信号“1”が表示されたとき異常判定43して注入系の異常表示431をするととも

に駆動信号44を出して注入ポンプを駆動45することになる。なお、ポンプの駆動時間はパルス幅調整器451で行う。今回このくり返し測定の間隔を2秒とした。また、検出の頻度は分周クロック41により2分間隔とした。また、燃料不足かどうかの判定は、濃度センサ出力のコンパレータ36で変換された信号をフオトカプラー39を通してシフトレジスタ42に送られここで行われるとともにメタノール不足表示421表示される。

以上の方法を採用することにより、濃度センサ16の電源系が完全にアノライトに発生する電位から絶縁される。

このような濃度センサ16の制御回路系でアノライト中のメタノール濃度を $0.7 \text{ mol/l}$ から $1.5 \text{ mol/l}$ の間で制御することができた。

その結果、メタノール燃料電池の出力特性も安定した運転が行えることができた。

#### 〔発明の効果〕

燃料の補給時期を決める燃料濃度センサ16の電源系をアノライトの発生電位から絶縁すること

により、一定濃度に対して燃料濃度センサは安定な出力を得ることができるので、濃度変化に対するセンサ出力の変化もよくとらえられるようになり検出感度も向上した。その結果、濃度の狭い範囲でも制御できるようになり、燃料電池出力の変動も小さくすることができた。

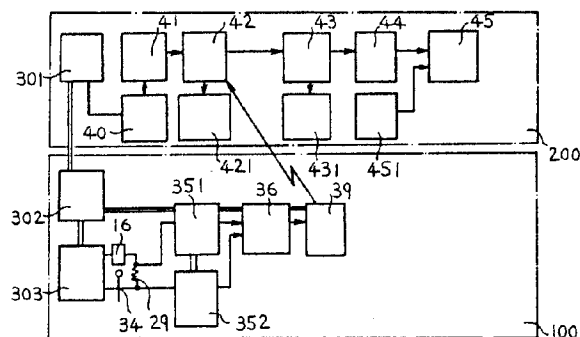
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明になるメタノール燃料補給系のフローを示す。第2図はメタノール燃料電池の場合の原理図を示す。また、第3図は燃料濃度センサの原理図を示す。

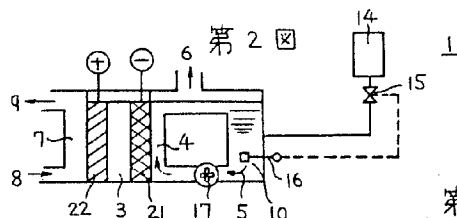
16…濃度センサ、36…コンパレータ、39…フオトカプラー、42…シフトレジスタ、302…絶縁DC-DCコンバータ、303…定電圧回路。

代理人 弁理士 小川勝男

第1図



第2図



第3図

